



①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 43 31 448 A 1**

⑳ Aktenzeichen: P 43 31 448.1
㉑ Anmeldetag: 16. 9. 93
㉒ Offenlegungstag: 23. 3. 95

⑤① Int. Cl.⁶:
C 07 D 261/04
C 07 D 413/04
A 01 N 43/80
A 01 N 25/32
// (C07D 413/04,
261:06)C07D 319:06,
317:32,213:60,333:26
(A01N 43/80,
39:02)A01N 43:40,
43:60,43:74,47:36,
37:18,47:10,43:50,
35:10,37:06,43:90,
37:10,41:10,43:54,
57:10,A01G 13/00

DE 43 31 448 A 1

⑦① Anmelder:
Hoechst Schering AgrEvo GmbH, 13509 Berlin, DE

⑦② Erfinder:
Erfinder wird später genannt werden

⑤④ Substituierte Isoxazoline, Verfahren zu deren Herstellung, diese enthaltende Mittel und deren Verwendung als Safener

DE 43 31 448 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft das technische Gebiet der Pflanzenschutzmittel, insbesondere Wirkstoff-Antidot-Kombinationen, die hervorragend für den Einsatz gegen konkurrierende Schadpflanzen in Nutzpflanzenkulturen geeignet sind.

Bei der Anwendung von Pflanzenbehandlungsmitteln, insbesondere bei der Anwendung von Herbiziden, können unerwünschte Schäden an den behandelten Kulturpflanzen auftreten. Viele Herbizide sind nicht voll verträglich (selektiv) mit einigen wichtigen Kulturpflanzen, so daß ihrem Einsatz enge Grenzen gesetzt sind. Sie können deshalb manchmal überhaupt nicht oder nur in solch geringen Aufwandmengen eingesetzt werden, daß die erwünschte breite herbizide Wirksamkeit gegen die Schadpflanzen nicht gewährleistet ist. So können beispielsweise viele Herbizide der weiter unten genannten Stoffklassen (A) bis (K) nicht ausreichend selektiv in Mais, Reis oder in Getreide eingesetzt werden. Besonders bei der Nachauflaufapplikation dieser Herbizide treten phytotoxische Nebenwirkungen an den Kulturpflanzen auf, und es ist wünschenswert, eine derartige Phytotoxizität zu vermeiden oder zu verringern.

Es ist bereits bekannt, Herbizide in Kombination mit Verbindungen einzusetzen, welche die Phytotoxizität der Herbizide bei Kulturpflanzen reduzieren, ohne die herbizide Wirkung gegen die Schadpflanzen entsprechend zu reduzieren. Solche Kombinationspartner werden "Safener" oder "Antidots" genannt.

Aus EP-A-509 433 ist die Verwendung von 5-Phenylisoxazolin- und 5-Phenylisothiazolin-3-carboxyderivaten als Safener für Herbizide aus der Reihe der Carbamate, Thiocarbamate, Halogenacetanilide, Phenoxyphenoxy-alkancarbonsäurederivate, Sulfonylharnstoffe etc. bekannt.

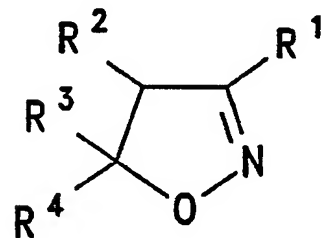
In EP-A-520 371 werden u. a. 5-Alkylisoxazolin- und -isothiazolin-3-carboxyderivate als Safener für verschiedene Herbizidklassen genannt.

WO 92/03053 beschreibt die Verwendung von substituierten 3-Aryl-isoxazolin- und -isothiazolin-5-carboxyderivaten als Safener für diese Herbizide. In WO 91/18907 werden silylsubstituierte Isoxazoline, Isoxazole, Isothiazoline und Isothiazole als pflanzenschützende Mittel beschrieben.

WO 91/08202 schließlich beschreibt 5-Benzyl-substituierte Isoxazolinderivate mit pflanzenschützenden Eigenschaften.

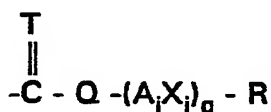
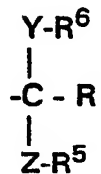
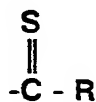
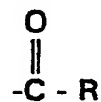
Es wurde nun gefunden, daß sich überraschenderweise Verbindungen aus der Gruppe von 5,5-disubstituierten Isoxazolinderivaten der nachstehenden Formel (I) hervorragend dazu eignen, Kulturpflanzen gegen schädigende Wirkungen von aggressiven Agrarchemikalien, insbesondere Herbiziden, zu schützen.

Diese Isoxazoline, welche zum Schützen von Kulturpflanzen gegen schädigende Wirkungen von aggressiven Agrarchemikalien geeignet sind, entsprechen der Formel (I),



(I)

worin
R¹ einen Rest der Formel



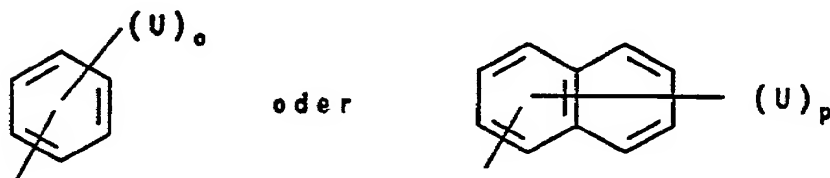
oder



worin R, R^T, R^S, R⁶, R⁷ Y, T, Z, O, A_i, X_i und q wie weiter unten definiert sind,

R² Wasserstoff, Halogen, C₁–C₁₈-Alkyl, C₃–C₈-Cycloalkyl, C₂–C₈-Alkenyl, C₂–C₈-Alkynyl, C₁–C₁₈-Alkoxy, C₂–C₈-Alkenyloxy, C₂–C₈-Alkinyloxy, C₁–C₁₈-Alkylthio, C₂–C₈-Alkenylthio, wobei jeder der letztgenannten 9 Reste jeweils unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen, Nitro, Cyano, C₁–C₄-Alkoxy und (C₁–C₄-Alkoxy)-carbonyl substituiert ist, oder (C₁–C₈-Alkoxy)-carbonyl,

R³ und R⁴ unabhängig voneinander einen aliphatischen, araliphatischen oder heteroaraliphatischen Rest mit 1 bis 30 C-Atomen, der unsubstituiert oder mit einer oder mehreren funktionellen Gruppen substituiert ist, beispielsweise einen Rest C₁–C₁₈-Alkyl, C₃–C₁₂-Cycloalkyl, C₂–C₈-Alkenyl oder C₂–C₈-Alkynyl, oder einen aromatischen oder heteroaromatischen Rest, der unsubstituiert oder substituiert ist, beispielsweise einen unsubstituierten oder substituierten Phenyl-, Naphthyl- oder Heteroarylrest, vorzugsweise einen Rest der Formel



worin

(U) für gleiche oder verschiedene Reste stehen, welche unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, Cyano, Nitro, Amino oder C₁–C₈-Haloalkyl, C₁–C₈-Haloalkoxy, C₁–C₈-Alkyl, C₁–C₈-Alkoxy, Mono-(C₁–C₄-alkyl)-amino, Di-(C₁–C₄-alkyl)-amino, C₁–C₈-Alkylthio oder C₁–C₈-Alkylsulfonyl, wobei jeder der letztgenannten 8 Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere, vorzugsweise bis zu drei gleiche oder verschiedene Substituenten aus der Gruppe enthaltend Halogen, C₁–C₈-Haloalkoxy, Nitro, Cyano, Hydroxy, C₁–C₈-Alkoxy und C₁–C₈-Alkylthio, C₁–C₆-Alkylsulfonyl, C₁–C₆-Alkylsulfonyl, C₂–C₈-Alkenylthio, C₂–C₈-Alkynylthio, C₂–C₈-Alkenyloxy, C₂–C₈-Alkinyloxy, C₃–C₇-Cycloalkyl, C₃–C₇-Cycloalkoxy, Mono- und Di-(C₁–C₄-alkyl)-amino und (C₁–C₈-Alkoxy)-carbonyl substituiert ist, und vorzugsweise Wasserstoff, Halogen, C₁–C₆-Haloalkyl, wie Trifluormethyl, C₁–C₆-Haloalkoxy, wie Difluormethoxy, C₁–C₆-Alkyl, C₁–C₆-Alkoxy, C₁–C₆-Alkylthio, C₁–C₆-Alkylsulfonyl, Nitro, Amino, (C₁–C₂-Alkyl)-amino, Di-(C₁–C₂-alkyl)-amino oder Cyano bedeuten und

o eine ganze Zahl von 1 bis 5, vorzugsweise 1 bis 3, ist und

p eine ganze Zahl von 1 bis 7, vorzugsweise 1 bis 3, ist,

oder vorzugsweise einen monocyclischen oder bicyclischen Heteroarylrest aus der Gruppe Furyl, Thienyl, Pyrrolyl, Pyrazolyl, Thiazolyl, Oxazolyl, Pyridinyl, Pyrimidinyl, Pyrazinyl, Pyridazinyl und Chinolinyl, der jeweils unsubstituiert oder durch einen oder mehrere, vorzugsweise ein bis drei der genannten Reste U substituiert ist, R Wasserstoff oder einen aliphatischen, aromatischen, heteroaromatischen, araliphatischen oder heteroaraliphatischen Rest mit 1 bis 30 C-Atomen, der unsubstituiert oder mit einer oder mehreren funktionellen Gruppen substituiert ist, beispielsweise R einen Rest Wasserstoff, C₁–C₁₈-Alkyl, C₃–C₁₂-Cycloalkyl, C₂–C₈-Alkenyl oder C₂–C₈-Alkynyl, Heterocyclyl, Phenyl oder Heteroaryl,

wobei jeder der letztgenannten 7 Reste unabhängig voneinander unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe enthaltend Halogen, Cyano, Thio, Nitro, Hydroxy, C₁–C₈-Alkyl, letzteres nur für den Fall cyclischer Reste, C₁–C₈-Haloalkyl, C₁–C₈-Alkoxy, C₂–C₈-Alkenyloxy, C₂–C₈-Alkinyloxy, C₁–C₈-Haloalkoxy, C₁–C₈-Alkylthio, C₂–C₈-Alkenylthio, C₂–C₈-Alkynylthio, C₃–C₇-Cycloalkyl, C₃–C₇-Cycloalkoxy, Reste der Formeln –NR^{*}R^{**} und –CO–NR^{*}R^{**} und –O–CO–NR^{*}R^{**},

wobei R^{*} und R^{**} in den letztgenannten 3 Resten unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁–C₈-Alkyl, C₂–C₈-Alkenyl, C₂–C₈-Alkynyl, Benzyl, Phenyl oder substituiertes Phenyl sind oder gemeinsam mit dem N-Atom einen 3- bis 8-gliedrigen Heterocyclus, der noch bis zu 2 weitere Heteroatome aus der Gruppe N, O und S enthalten und durch C₁–C₄-Alkyl substituiert sein kann, bedeuten,

sowie (C₁–C₈-Alkoxy)-carbonyl, (C₁–C₈-Alkoxy)-thiocarbonyl, (C₂–C₈-Alkenyloxy)-carbonyl, (C₁–C₈-Alkylthio)-carbonyl, (C₂–C₈-Alkenylthio)-carbonyl, (C₂–C₈-Alkynylthio)-carbonyl, (C₂–C₈-Alkinyloxy)-carbonyl, Formyl, (C₁–C₈-Alkyl)-carbonyl, (C₂–C₈-Alkenyl)-carbonyl, (C₂–C₈-Alkynyl)-carbonyl, C₁–C₄-Alkylimino, C₁–C₄-Alkoxyimino, (C₁–C₈-Alkyl)-carbonylamino, (C₂–C₈-Alkenyl)-carbonylamino, (C₂–C₈-Alkynyl)-carbonylamino, (C₁–C₈-Alkoxy)-carbonylamino, (C₂–C₈-Alkenyloxy)-carbonylamino, (C₂–C₈-Alkinyloxy)-carbonylamino, (C₁–C₈-Alkyl)-amino-carbonylamino, (C₁–C₆-Alkyl)-carbonyloxy, das unsubstituiert oder durch Halogen, NO₂, C₁–C₄-Alkoxy oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl substituiert ist, und (C₂–C₆-Alkenyl)-carbonyloxy, (C₂–C₆-Alkynyl)-carbonyloxy, (C₁–C₈-Alkoxy)-carbonyloxy, (C₂–C₈-Alkenyloxy)-carbonyloxy, (C₂–C₈-Alkinyloxy)-carbonyloxy, C₁–C₈-Alkylsulfonyl, Phenyl, Phenyl-C₁–C₆-alkoxy, Phenyl-(C₁–C₆-alkoxy)-carbonyl, Phenoxy, Phenoxy-C₁–C₆-alkoxy, Phenoxy-(C₁–C₆-alkoxy)-carbonyl, Phenoxycarbonyl, Phenylcarbonyloxy, Phenylcarbonylamino, Phenyl-(C₁–C₆-alkyl)-carbonylamino und Phenyl-(C₁–C₆-alkyl)-carbonyloxy,

wobei die letztgenannten 11 Reste im Phenylring unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen, C₁–C₄-Alkyl, C₁–C₄-Alkoxy, C₁–C₄-Haloalkyl, C₁–C₄-Haloalkoxy und Nitro substituiert sind.

und Reste der Formeln –SiR'₃, –O–SiR'₃, (R')₃Si–C₁–C₆-alkoxy, –CO–O–NR'₂, –O–N=CR'₂, –N=CR'₂, –O–NR'₂, –CH(OR')₂ und –O–(CH₂)_m–CH(OR')₂,

worin die R' in den genannten Formeln unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁–C₄-Alkyl oder Phenyl, das unsubstituiert oder ein- oder mehrfach durch Reste aus der Gruppe Halogen, C₁–C₄-Alkyl, C₁–C₄-Alkoxy, C₁–C₄-Haloalkyl, C₁–C₄-Haloalkoxy und Nitro substituiert ist, oder paarweise eine C₂–C₆-Alkylenkette und m = 0 bis 6 bedeuten,

- 5 und einen substituierten Alkoxyrest der Formel R''O–CHR'''CH(OR'')-C₁–C₆-alkoxy, worin die R'' unabhängig voneinander C₁–C₄-Alkyl oder zusammen eine C₁–C₆-Alkylengruppe und R''' Wasserstoff oder C₁–C₄-Alkyl bedeuten, substituiert ist,

- 10 R^T einen Rest der Formel –CO–R, –CS–R, –NR^fR^g, –N=CR^hRⁱ oder SiR^aR^bR^c, wobei R die genannte Bedeutung hat und R^f, R^g, R^h und Rⁱ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁–C₄-Alkyl, C₂–C₄-Alkenyl, C₂–C₄-Alkyl, Benzyl, Phenyl oder substituiertes Phenyl sind oder R^f und R^g gemeinsam mit dem N-Atom einen 5- oder 6-gliedrigen Heterocyclen, der noch bis zu 2 weitere Heteroatome aus der Gruppe N, O und S enthalten und durch C₁–C₄-Alkyl substituiert sein kann, bedeuten und

- 15 R^a, R^b und R^c unabhängig voneinander C₁–C₄-Alkyl, C₂–C₄-Alkenyl, C₂–C₄-Alkyl, Phenyl oder substituiertes Phenyl sind,

- Y, Z unabhängig voneinander Sauerstoff, Schwefel in seinen verschiedenen Oxidationsstufen, vorzugsweise S, SO oder SO₂, oder –NR^e, wobei R^e analog R⁵ oder R⁶ definiert ist,

- R⁵, R⁶ gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁–C₆-Alkyl, C₂–C₆-Alkenyl, C₂–C₆-Alkyl oder (C₁–C₄-Alkyl)-carbonyl,

- 20 wobei jeder der 4 letztgenannten Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Substituenten aus der Gruppe enthaltend Halogen, C₁–C₈-Haloalkoxy, Nitro, Cyano, Hydroxy, C₁–C₈-Alkoxy und C₁–C₈-Alkoxy, worin eine oder mehrere, vorzugsweise bis zu drei nicht direkt aneinander gebundene CH₂-Gruppen durch Sauerstoff ersetzt sind, und C₁–C₈-Alkylthio, C₁–C₆-Alkylsulfonyl, C₂–C₈-Alkenylthio, C₂–C₈-Alkylthio, C₂–C₈-Alkenyloxy, C₂–C₈-Alkinyloxy, C₃–C₇-Cycloalkyl, C₃–C₇-Cycloalkoxy sowie Amino, Mono- und Di-

- 25 (C₁–C₄-alkyl)-amino substituiert ist, oder Formyl oder SiR^aR^bR^c,

- worin R^e, R^b und R^c unabhängig voneinander C₁–C₄-Alkyl, C₂–C₄-Alkenyl, C₂–C₄-Alkyl oder unsubstituiertes oder substituiertes Phenyl bedeuten, oder

- 30 C₃–C₈-Cycloalkyl, C₃–C₈-Cycloalkenyl, Heterocyclen mit 3 bis 7 Ringatomen, Aryl, Heteroaryl oder Arylcarbonyl,

- wobei jeder der letztgenannten 6 Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe C₁–C₈-Alkyl, Halogen, C₁–C₈-Haloalkoxy, Nitro, Cyano, Hydroxy, C₁–C₈-Alkoxy und C₁–C₈-Alkoxy, worin eine oder mehrere, vorzugsweise bis zu drei nicht direkt aneinander gebundene CH₂-Gruppen durch Sauerstoff ersetzt sind, und C₁–C₈-Alkylthio, C₁–C₆-Alkylsulfonyl, C₂–C₈-Alkenylthio, C₂–C₈-Alkylthio, C₂–C₈-Alkenyloxy, C₂–C₈-Alkinyloxy, C₃–C₇-Cycloalkyl, C₃–C₇-Cycloalkoxy sowie Amino, Mono- und Di-(C₁–C₄-alkyl)-amino substituiert ist, oder

- 35 R⁵, R⁶ gemeinsam eine C₂–C₄-Alkylenkette oder C₂–C₄-Alkenylenkette, welche unsubstituiert oder durch 1 oder 2 Reste aus der Gruppe Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy und Halogen substituiert ist,

- 40 R⁷ Wasserstoff, C₁–C₄-Alkyl, C₂–C₄-Alkenyl, C₂–C₄-Alkyl, C₆–C₁₂-Aryl, Heteroaryl, Benzyl, C₁–C₄-Alkoxy, Acyloxy, wie (C₁–C₄-Alkyl)-carbonyloxy und unsubstituiertes und substituiertes Phenylcarbonyloxy, oder Hydroxy, –NH–CO–NH₂, –NH–CS–NH₂, Mono- und Di-(C₁–C₄-alkyl)-amino, –NH-Acyl, –NHSO₂–(C₁–C₄-alkyl), C₆–C₁₂-Aryloxy, Heteroaryloxy, NH–SO₂-Aryl oder NH-Aryl,

- wobei Aryl bzw. Heteroaryl in den letztgenannten 4 Resten unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen, Nitro, (C₁–C₄)-Alkyl, (C₁–C₄)-Alkoxy, (C₁–C₄)-Haloalkyl und (C₁–C₄)-Haloalkoxy substituiert ist,

- 45 T O, S, NR⁸, N–OR⁸ oder N–O-Acyl,

Q O oder S,

q eine ganze Zahl von 0 bis 4,

- 50 i eine Laufziffer, welche bei q ungleich 0 alle ganzen Zahlen von 1 bis q annimmt, wobei q die oben angegebene Bedeutung hat,

X_i unabhängig voneinander O, S, NR⁹, N–(A_i–X_i)_q–R

A_i unabhängig voneinander unsubstituiertes oder substituiertes C₁–C₆-Alkylen, C₂–C₆-Alkenylen, C₂–C₆-Alkinylen, C₃–C₆-Cycloalkylen, C₃–C₆-Cycloalkenyl, Heterocyclen, Arylen oder Heteroarylen und

- 55 R⁸, R⁹ unabhängig voneinander H, C₁–C₄-Alkyl, C₂–C₄-Alkenyl, C₂–C₄-Alkyl, C₃–C₆-Cycloalkyl, C₃–C₆-Cycloalkenyl, Heterocyclen, Aryl oder Heteroaryl bedeuten.

- In der Formel (I) und im folgenden können die Reste Alkyl, Alkoxy, Haloalkyl, Haloalkoxy, Alkylamino und Alkylthio sowie die entsprechenden ungesättigten und/oder substituierten Reste im Kohlenstoffgerüst jeweils geradkettig oder verzweigt sein. Wenn nicht speziell angegeben, sind bei diesen Resten die Kohlenstoffgerüste mit 1 bis 4 C-Atomen, bzw. bei ungesättigten Gruppen mit 2 bis 4 C-Atomen bevorzugt. Alkylreste, auch in den zusammengesetzten Bedeutungen wie Alkoxy, Haloalkyl usw., bedeuten z. B. Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, t- oder 2-Butyl, Pentyl, Hexyl, wie n-Hexyl, i-Hexyl und 1,3-Dimethylbutyl, Heptyl, wie n-Heptyl, 1-Methylhexyl und 1,4-Dimethylpentyl; Alkenyl- und Alkylreste haben die Bedeutung der den Alkylresten entsprechenden möglichen ungesättigten Reste, Alkenyl bedeutet z. B. Allyl, 1-Methylprop-2-en-1-yl, 2-Methylprop-2-en-1-yl, But-2-en-1-yl, But-3-en-1-yl, 1-Methyl-but-3-en-1-yl und 1-Methyl-but-2-en-1-yl; Alkyl bedeutet z. B. Propargyl, But-2-in-1-yl, But-3-in-1-yl, 1-Methyl-but-3-in-1-yl.

- 65 Halogen bedeutet Fluor, Chlor, Brom oder Iod, vorzugsweise Fluor, Chlor oder Brom, insbesondere Fluor oder Chlor. Haloalkyl, -alkenyl und -alkyl bedeuten durch Halogen teilweise oder vollständig substituiertes Alkyl, Alkenyl bzw. Alkyl, z. B. CF₃, CHF₂, CH₂F, CF₃CF₂, CH₂FCHCl, CCl₃, CHCl₂, CH₂CH₂Cl; Haloalkoxy ist

z. B. OCF_3 , OCHF_2 , OCH_2F , $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{O}$, OCH_2CF_3 . Entsprechendes gilt für Haloalkenyl und andere durch Halogen substituierte Reste.

Aryl bedeutet beispielsweise Phenyl, Naphthyl, Tetrahydronaphthyl, Indenyl, Indanyl, Pentalenyl, Fluorenyl und ähnliches, vorzugsweise Phenyl; Aryloxy bedeutet vorzugsweise die den genannten Arylresten entsprechenden Oxy-Reste, insbesondere Phenoxy.

Heteroaryl bzw. Heteroaryl in Heteroaryloxy bedeutet beispielsweise Pyridyl, Pyrimidiny, Pyridaziny, Pyraziny, Thienyl, Thiazolyl, Oxazolyl, Furyl, Pyrrolyl, Pyrazolyl und Imidazolyl, aber auch bicyclische oder polycyclische aromatische oder araliphatische Verbindungen, z. B. Chinoliny, Benzoxazolyl etc.

Substituiertes Aryl bzw. Aryloxy, Heteroaryl, Heteroaryloxy, Phenyl, Phenoxy, Benzyl, Benzyloxy bzw. substituierte bicyclische Reste mit aromatischen Anteilen bedeuten beispielsweise einen vom unsubstituierten Grundkörper abgeleiteten substituierten Rest, wobei die Substituenten beispielsweise ein oder mehrere, vorzugsweise 1, 2 oder 3 Reste aus der Gruppe Halogen, Alkyl, Haloalkyl, Alkoxy, Haloalkoxy, Hydroxy, Amino, Nitro, Cyano, Alkoxy-carbonyl, Alkyl-carbonyl, Formyl, Carbamoyl, Mono- und Dialkylaminocarbonyl, Mono- und Dialkylamino, Alkylsulfonyl und Alkylsulfonyl bedeuten und bei Resten mit C-Atomen solche mit 1 bis 4 C-Atomen, insbesondere 1 oder 2, bevorzugt sind. Bevorzugt sind dabei in der Regel Substituenten aus der Gruppe Halogen, z. B. Fluor und Chlor, C_1 – C_4 -Alkyl, vorzugsweise Methyl oder Ethyl, C_1 – C_4 -Haloalkyl, vorzugsweise Trifluormethyl, C_1 – C_4 -Alkoxy, vorzugsweise Methoxy oder Ethoxy, C_1 – C_4 -Haloalkoxy, Nitro und Cyano. Besonders bevorzugt sind dabei die Substituenten Methyl, Methoxy und Chlor.

Gegebenenfalls substituiertes Phenyl ist z. B. Phenyl, das unsubstituiert oder ein- oder mehrfach, vorzugsweise bis zu dreifach durch gleiche oder verschiedene Reste aus der Gruppe Halogen, (C_1 – C_4)-Alkyl, (C_1 – C_4)-Alkoxy, (C_1 – C_4)-Halogenalkyl, (C_1 – C_4)-Halogenalkoxy und Nitro substituiert ist, z. B. o-, m- und p-Tolyl, Dimethylphenyl, 2-, 3- und 4-Chlorphenyl, 2-, 3- und 4-Trifluor- und -Trichlorphenyl, 2,4-, 3,5-, 2,5- und 2,3-Dichlorphenyl, o-, m- und p-Methoxyphenyl.

Ein drei- bis siebengliedriger wie oben beschriebener heterocyclischer Rest ist vorzugsweise von Benzol abgeleitet, wovon mindestens ein CH durch N und/oder mindestens zwei benachbarte CH-Paare durch NH, S und/oder O ersetzt sind. Der Rest kann benzokondensiert sein. Er ist gegebenenfalls teilweise oder vollständig hydriert und wird dann auch als Heterocyclyl bezeichnet. Es kommen insbesondere Reste wie Oxiranyl, Pyrrolidyl, Piperidyl, Dioxolanyl, Pyrazolyl, Morpholyl, Furyl, Tetrahydrofuryl, Indolyl, Chinoliny, Pyrimidyl, Azepiny, Triazolyl, Thienyl und Oxazolyl in Frage.

Acyl bedeutet beispielsweise Formyl, Alkyl-carbonyl wie (C_1 – C_4 -Alkyl)-carbonyl, Phenyl-carbonyl, wobei der Phenylring substituiert sein kann, z. B. wie oben für Phenyl gezeigt, oder Alkyl-oxycarbonyl, Phenyl-oxycarbonyl, Benzyloxycarbonyl, Alkylsulfonyl und andere Reste von organischen Säuren.

Manche Verbindungen der Formel (I) enthalten ein oder mehrere asymmetrische C-Atome oder Doppelbindungen, die in der allgemeinen Formel (I) nicht gesondert angegeben sind. Die durch ihre spezifische Raumform definierten möglichen Stereoisomeren, wie Enantiomere, Diastereomere, E- und Z-Isomere sowie deren Gemische sind jedoch alle von der Formel (I) umfaßt.

Die Verbindungen der Formel (I), welche von Carbonsäuren abgeleitet sind, können Salze bilden, bei denen der Rest R durch ein Äquivalent eines für die Landwirtschaft geeigneten Kations ersetzt wird. Diese Salze sind beispielsweise Metall-, insbesondere Alkalisalze (Na, K) oder Erdalkalisalze, aber auch Ammoniumsalze oder Salze mit organischen Aminen sowie Salze, die als Kationen Sulfonium- oder Phosphoniumionen enthalten.

Als Salzbildner eignen sich besonders Metalle und organische Stickstoffbasen, vor allem quartäre Ammoniumbasen. Hierbei kommen als zur Salzbildung geeignete Metalle Erdalkalimetalle, wie Magnesium oder Calcium, vor allem aber Alkalimetalle in Betracht, wie Lithium und insbesondere Kalium und Natrium.

Beispiele für zur Salzbildung geeignete Stickstoffbasen sind primäre, sekundäre oder tertiäre, aliphatische und aromatische, gegebenenfalls am Kohlenwasserstoffrest hydroxylierte Amine, wie Methylamin, Ethylamin, Propylamin, Isopropylamin, die vier isomeren Butylamine, Dimethylamin, Diethylamin, Dipropylamin, Diisopropylamin, Di-n-butylamin, Pyrrolidin, Piperidin, Morpholin, Trimethylamin, Triethylamin, Tripropylamin, Chinuclidin, Pyridin, Chinolin, Isochinolin sowie Methanolamin, Ethanolamin, Propanolamin, Dimethanolamin, Diethanolamin oder Triethanolamin.

Beispiele für quartäre Ammoniumbasen sind Tetraalkylammoniumkationen, in denen die Alkylreste unabhängig voneinander geradkettig oder verzweigte C_1 – C_6 -Alkylgruppen sind, wie das Tetramethylammoniumkation, das Tetraethylammoniumkation oder das Trimethylethylammoniumkation, sowie weiterhin das Trimethylbenzylammoniumkation, das Triethylbenzylammoniumkation und das Trimethyl-2-hydroxyethylammoniumkation.

Besonders bevorzugt als Salzbildner sind das Ammoniumkation und Di- sowie Trialkylammoniumkationen, in denen die Alkylreste unabhängig voneinander geradkettig oder verzweigte, gegebenenfalls durch eine Hydroxylgruppe substituierte (C_1 – C_6)-Alkylgruppen darstellen, wie beispielsweise das Dimethylammoniumkation, das Trimethylammoniumkation, das Triethylammoniumkation, das Di-(2-hydroxyethyl)-ammoniumkation und das Tri-(2-hydroxyethyl)-ammoniumkation.

Von besonderem Interesse sind Verbindungen der Formel (I) oder deren Salze, worin R^2 Wasserstoff, C_1 – C_4 -Alkyl, C_1 – C_4 -Alkoxy oder C_3 – C_6 -Cycloalkyl und mindestens einer der Reste R^3 und R^4 einen Rest der Formel



worin

- 10 (U) für gleiche oder verschiedene Reste stehen, welche unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, wie Fluor, Chlor, Brom und Iod, Cyano, Nitro, Amino, C₁—C₄-Haloalkyl, C₁—C₄-Haloalkoxy, C₁—C₄-Alkyl, C₁—C₄-Alkoxy, Mono-(C₁—C₄-alkyl)-amino, Di-(C₁—C₄-alkyl)-amino, C₁—C₄-Alkylthio oder C₁—C₄-Alkylsulfonyl bedeuten,

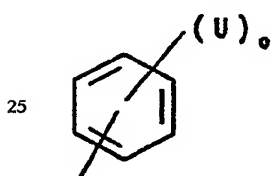
o eine ganze Zahl von 1 bis 3 ist und

- 15 p eine ganze Zahl von 1 bis 3 ist, oder

R³, R⁴ unabhängig voneinander einen monocyclischen oder bicyclischen Heteroarylrest aus der Gruppe Furyl, Thienyl, Pyrrolyl, Pyrazolyl, Thiazolyl, Oxazolyl, Pyridinyl, Pyrimidinyl, Pyrazinyl, Pyridazinyl und Chinolinyl, der unsubstituiert oder durch ein bis drei der vorstehend genannten Reste U substituiert ist, bedeuten.

Besonders bevorzugt sind beide Reste R³ und R⁴ gleiche oder verschiedene Reste der Formel

20



- 30 wobei U und o die vorstehend genannten Bedeutungen haben.

Von besonderem Interesse sind auch Verbindungen der genannten Formel (I) und deren Salze, worin R Wasserstoff, C₁—C₈-Alkyl, C₄—C₇-Cycloalkyl, C₂—C₈-Alkenyl oder C₂—C₈-Alkynyl, Heterocyclyl, Phenyl oder Heteroaryl ist,

wobei jeder der letztgenannten 7 Reste unabhängig voneinander unsubstituiert oder durch einen oder mehrere

- 35 Reste aus der Gruppe enthaltend Halogen, Cyano, Thio, Nitro, Hydroxy, C₁—C₄-Alkyl, letzteres nur für den Fall cyclischer Reste, C₁—C₄-Haloalkyl, C₁—C₄-Alkoxy, C₂—C₄-Alkenyloxy, C₂—C₄-Alkinyloxy, C₁—C₄-Haloalkoxy, C₁—C₄-Alkylthio, C₂—C₄-Alkenylthio, C₂—C₄-Alkynylthio, C₅—C₆-Cycloalkyl, C₅—C₆-Cycloalkoxy, Amino, Mono- und Di-(C₁—C₄-alkyl)-amino, (C₁—C₆-Alkoxy)-carbonyl, Reste der Formeln —SiR'³, —O—NR'², —O—N = CR'², —N = CR'², worin die R' in den genannten Formeln unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁—C₂-Alkyl oder Phenyl oder paarweise eine C₂—C₅-Alkylenkette bedeuten, substituiert ist,

- 40 bedeutet, oder

Verbindungen, worin

R^T einen Rest der Formel —CO—R, —NR^fR^g oder —N = CR^hRⁱ, wobei R, R^f, R^g, R^h und Rⁱ die genannten Bedeutungen haben, bedeutet.

- 45 Vorzugsweise bedeutet R Wasserstoff, C₁—C₈-Alkyl, C₅—C₆-Cycloalkyl, C₂—C₈-Alkenyl oder C₂—C₈-Alkynyl, wobei jeder der letztgenannten 4 Reste unabhängig voneinander unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe enthaltend Halogen, Cyano, Nitro, C₁—C₄-Alkoxy, C₂—C₄-Alkenyloxy, C₂—C₄-Alkinyloxy, C₅—C₆-Cycloalkyl, C₅—C₆-Cycloalkoxy, Mono- und Di-(C₁—C₄-alkyl)-amino, Reste der Formeln —SiR'³, —O—N = CR'², —N = CR'², worin die R' in den genannten Formeln unabhängig voneinander

- 50 Wasserstoff, C₁—C₂-Alkyl oder Phenyl oder paarweise eine C₂—C₅-Alkylenkette bedeuten, substituiert ist.

R^T bedeutet vorzugsweise —CO—R, wobei R die genannte Bedeutung hat, oder —NR^fR^g oder —N = CR^hRⁱ,

worin R^f, R^g unabhängig voneinander H, CC-Alkyl, Benzyl oder Phenyl oder gemeinsam mit dem N-Atom Pyrrolidin-1-yl, Piperidin-1-yl, Morpholin-4-yl, Piperazin-1-yl oder Imidazol-1-yl, bzw.

- 55 R^h, Rⁱ unabhängig voneinander H, C₁—C₂-Alkyl, Benzyl oder Phenyl bedeuten.

Von besonderem Interesse sind auch Verbindungen der genannten Formel (I) und deren Salze, worin

R⁵ und R⁶ gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁—C₄-Alkyl, C₂—C₄-Alkenyl, C₂—C₄-Alkynyl, C₅—C₆-Cycloalkyl oder C₅—C₆-Cycloalkenyl bedeuten, sowie solche Verbindungen, worin

- 60 R⁷ Wasserstoff, C₁—C₄-Alkyl, Phenyl, Benzyl, Hydroxy, NH—CO—NH₂, —NH-Aryl oder C₁—C₄-Alkoxy bedeutet.

Von besonderem Interesse sind auch Verbindungen der genannten Formel (I) und deren Salze, worin

T O, S oder NR⁸, vorzugsweise O oder NR⁸,

Q O oder S, vorzugsweise O,

- 65 q eine ganze Zahl von 0 bis 4,

i eine Laufziffer, welche bei q ungleich 0 alle ganzen Zahlen von 1 bis q annimmt, wobei q die oben angegebene Bedeutung hat,

X_i unabhängig voneinander O, S, NR⁹, N—(A_iX_i)_q—R

A₁ unabhängig voneinander unsubstituiertes oder substituiertes C₁—C₄-Alkyl, C₂—C₄-Alkenyl, C₅—C₆-Cycloalkyl, vorzugsweise C₁-C₄-Alkyl, R⁸, R⁹ unabhängig voneinander H, C₁—C₄-Alkyl, C₂—C₄-Alkenyl, C₂—C₄-Alkynyl oder C₅—C₆-Cycloalkyl bedeuten.

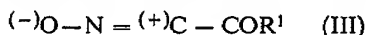
Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zum Schutz von Kulturpflanzen, vorzugsweise Getreide-, Reis-, Mais-, Sojabohnen- oder Zuckerrübenpflanzen, vor phytotoxischen Nebenwirkungen von Pflanzenschutzmitteln wie Herbiziden, Insektiziden und Fungiziden, das dadurch gekennzeichnet ist, daß eine wirksame Menge mindestens einer Verbindung der Formel (I) bzw. deren Salz vor, nach oder gleichzeitig mit den jeweiligen Wirkstoffen auf die Pflanzen, Pflanzensamen oder die Anbaufläche appliziert wird.

Die Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung von Verbindungen der Formel (I) oder deren Salzen zum Schutz von Kulturpflanzen vor phytotoxischen Nebenwirkungen von Pflanzenschutzmitteln wie Herbiziden, Insektiziden und Fungiziden.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung der Verbindung der Formel (I) und deren Salze, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Verbindung der Formel (II)



worin R², R³ und R⁴ die in Formel (I) angegebene Bedeutung haben, mit einem Nitriloxid der Formel (III)



worin R¹ die in Formel (I) angegebene Bedeutung hat, umsetzt.

Die Umsetzung wird beispielsweise in einem organischen Lösungsmittel durchgeführt. Als Lösungsmittel eignen sich vorzugsweise unpolare bis wenig polare organische Lösungsmittel, z. B. Ether wie Diethylether oder Tetrahydrofuran (THF).

Die Ausgangsverbindungen der Formel (II) und (III) sind literaturbekannt (vgl. J. Org. Chem. 25, 1160 (1960); J. Am. Chem. Soc. 46, 791 (1924) und dort genannte Zitate) oder lassen sich analog den bekannten Verbindungen herstellen. Die Nitriloxide der Formel (III) werden in der Regel in situ aus 2-Halogeno-2-hydroximinooessigsäure(derivaten) unter Einwirkung von Basen hergestellt und direkt mit schon in der Reaktionsmischung enthaltenen Verbindung der Formel (II) umgesetzt. Die Umsetzung wird vorzugsweise bei einer Temperatur von -15°C bis zur Siedetemperatur des Lösungsmittels, insbesondere bei Raumtemperatur, durchgeführt.

Im folgenden sind mit Verbindungen der Formel (I) auch deren Salze eingeschlossen, sofern keine genauere Definition gegeben ist.

Verbindungen der Formel (I) reduzieren oder unterbinden phytotoxische Nebenwirkungen von Pflanzenschutzmitteln wie Herbiziden, Insektiziden und Fungiziden, die beim Einsatz dieser Wirkstoffe in Nutzpflanzenkulturen auftreten, und können deshalb in üblicher Weise als Antidote oder Safener bezeichnet werden.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) können zur gemeinsamen Anwendung mit Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffen gleichzeitig oder in beliebiger Reihenfolge mit den Wirkstoffen ausgebracht werden und sind dann in der Lage, schädliche Nebenwirkungen dieser Wirkstoffe bei Kulturpflanzen zu reduzieren oder völlig aufzuheben, ohne die Wirksamkeit dieser Wirkstoffe gegen Schadpflanzen bzw. Schadinsekten oder Schadpilze zu beeinträchtigen. Dabei können auch Schädigungen, welche durch die Anwendung mehrerer Pflanzenschutzmittel entstehen, z. B. durch mehrere Herbizide oder durch Herbizide in Kombination mit Insektiziden oder Fungiziden, wesentlich reduziert oder völlig aufgehoben werden. Hierdurch kann das Einsatzgebiet herkömmlicher Pflanzenschutzmittel ganz erheblich erweitert werden.

Insektizide, die allein oder gemeinsam mit Herbiziden Pflanzenschädigungen verursachen können, sind beispielsweise folgende:

Insektizide Präparate wie Organophosphate z. B. Terbufos (®Counter), Fonofos (®Dyfonate), Phorate (®Thimet), Chlorpyrifos (®Reidan) und andere verwandte Wirkstoffe; insektizide Carbamate wie z. B. Carbofuran (®Furadan) und andere; sowie Pyrethroid-Insektizide wie z. B. Tefluthrin (®Force), Deltamethrin (®Decis) und Tralomethrin (®Scout) und andere; sowie andere insektizide Mittel mit andersartigem Wirkungsmechanismus.

Herbizide, deren phytotoxische Nebenwirkungen auf Kulturpflanzen mittels Verbindungen der Formel (I) herabgesetzt werden können, sind z. B. Herbizide aus der Gruppe der Carbamate, Thiocarbamate, Halogenacetanilide, substituierte Phenoxy-, Naphthoxy- und Phenoxy-phenoxy-carbonsäurederivate sowie Heteroaryloxyphenoxyalkancarbonsäurederivate, wie Chinolyloxy-, Chinoxalyloxy-, Pyridyloxy-, Benzoxalyloxy- und Benzhiazolyloxy-phenoxyalkancarbonsäureester, Cyclohexandionabkömmlinge, Imidazolinone, Pyrimidyloxy-pyridincarbonsäure-derivate, Pyrimidyloxy-benzoesäure-derivate, Sulfonylharnstoffe, Triazolopyrimidin-sulfonamid-derivate sowie S—(N-Aryl-N-alkylcarbamoylmethyl)-dithiophosphorsäureester. Bevorzugt sind dabei Phenoxyphenoxy- und Heteroaryloxy-phenoxy-carbonsäureester und -salze, Sulfonylharnstoffe, Imidazolinone sowie Herbizide, die gemeinsam mit ALS-Hemmstoffen (Acetolactat-Synthase-Hemmstoffen) zur Erweiterung des Wirkungsspektrums eingesetzt werden, z. B. Bentazon, Cyanazin, Atrazin, Bromoxynil, Dicamba und andere Blattherbizide.

Geeignete Herbizide, die mit den erfindungsgemäßen Safenern kombiniert werden können, sind beispielsweise:

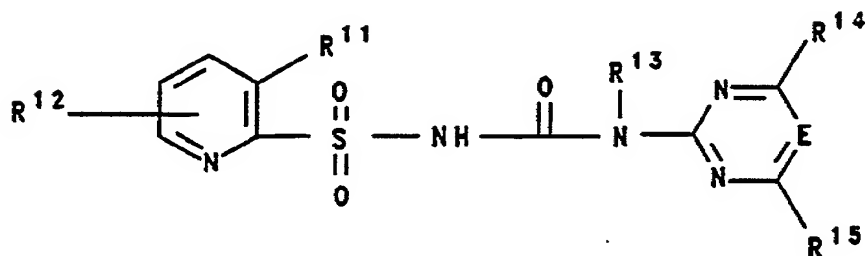
A) Herbizide vom Typ der Phenoxyphenoxy- und Heteroaryloxyphenoxy-carbonsäure-(C₁—C₄)alkyl-, (C₂—C₄)alkenyl- und (C₃—C₄)alkynylester wie

A1) Phenoxy-phenoxy- und Benzyloxy-phenoxy-carbonsäure-derivate, z. B.

2-(4-(2,4-Dichlorphenoxy)-phenoxy)-propionsäuremethylester (Diclofop-methyl),

- 2-(4-(4-Brom-2-chlorphenoxy)-phenoxy)-propionsäuremethylester (s. DE-A-26 01 548),
 2-(4-(4-Brom-2-fluorphenoxy)-phenoxy)-propionsäuremethylester (s. US-A-4808750),
 2-(4-(2-Chlor-4-trifluormethylphenoxy)-phenoxy)-propionsäuremethylester (s. DE-A-24 33 067),
 2-(4-(2-Fluor-4-trifluormethylphenoxy)-phenoxy)-propionsäuremethylester (s. US-A-4808750),
 2-(4-(2,4-Dichlorbenzyl)-phenoxy)propionsäuremethylester (s. DE-A-24 17 487),
 4-(4-(4-Trifluormethylphenoxy)-phenoxy)-pent-2-en-säureethylester,
 2-(4-(4-Trifluormethylphenoxy)-phenoxy)-propionsäuremethylester (s. DE-A-24 33 067),
 A2) "Einkernige" Heteroaryloxy-phenoxy-alkancarbonsäurederivate, z. B.
 2-(4-(3,5-Dichlorpyridyl-2-oxy)-phenoxy)-propionsäureethylester (s. EP-A-2925),
 2-(4-(3,5-Dichlorpyridyl-2-oxy)-phenoxy)-propionsäurepropargylester (EP-A-3114),
 2-(4-(3-Chlor-5-trifluormethyl-2-pyridyloxy)-phenoxy)-propionsäure-methylester (s. EP-A-3890),
 2-(4-(3-Chlor-5-trifluormethyl-2-pyridyloxy)-phenoxy)-propionsäure-ethylester (s. EP-A-3890),
 2-(4-(5-Chlor-3-fluor-2-pyridyloxy)-phenoxy)-propionsäurepropargylester (EP-A-191736),
 2-(4-(5-Trifluormethyl-2-pyridyloxy)-phenoxy)-propionsäurebutylester (Fluazifop butyl),
 A3) "Zweikernige" Heteroaryloxy-phenoxy-alkancarbonsäurederivate, z. B.
 2-(4-(6-Chlor-2-chinoxalyloxy)-phenoxy)-propionsäuremethylester und -ethylester (Quizalofop-methyl
 und -ethyl),
 2-(4-(6-Fluor-2-chinoxalyloxy)-phenoxy)-propionsäuremethylester (s. J. Pest. Sci. Vol. 10, 61(1985)),
 2-(4-(6-Chlor-2-chinoxalyloxy)-phenoxy)-propionsäure und -2-isopropylidenaminooxyethylester (Pro-
 paquizafop u Ester),
 2-(4-(6-Chlorbenzoxazol-2-yl-oxy)-phenoxy)-propionsäureethylester (Fenoxapropethyl), dessen D(+) Isomer (Fenoxaprop-P-ethyl) und
 2-(4-(6-Chlorbenzthiazol-2-yl-oxy)-phenoxy)propionsäureethylester (s. DE-A-26 40 730),
 2-(4-(6-Chlorchinoxalyloxy)-phenoxy)-propionsäure-tetrahydrofur-2-ylmethyl-ester (s. EP-A 323 727),
 B) Herbizide aus der Sulfonylharnstoff-Reihe, wie z. B. Pyrimidin- oder Triazinylaminocarbonyl-[benzol-,
 pyridin-, pyrazol-, thiophen- und (alkylsulfonyl)alkylamino-]-sulfamide. Bevorzugt als Substituenten am
 Pyrimidinring oder Triazinring sind Alkoxy, Alkyl, Haloalkoxy, Haloalkyl, Halogen oder Dimethylamino,
 wobei alle Substituenten unabhängig voneinander kombinierbar sind. Bevorzugte Substituenten im
 Benzol-, Pyridin-, Pyrazol-, Thiophen- oder (Alkylsulfonyl)alkylamino-Teil sind Alkyl, Alkoxy, Halogen,
 Nitro, Alkoxy-carbonyl, Aminocarbonyl, Alkylaminocarbonyl, Dialkylaminocarbonyl, Alkyl, Alkylsulfonyl,
 Haloalkoxy, Haloalkyl, Alkylcarbonyl, Alkoxyalkyl, (Alkylsulfonyl)alkylamino. Geeignete Sulfonylharnstoff-
 fe sind beispielsweise
 B1) Phenyl- und Benzylsulfonylharnstoffe und verwandte Verbindungen, z. B.
 1-(2-Chlorphenylsulfonyl)-3-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)harnstoff (Chlorsulfuron),
 1-(2-Ethoxycarbonylphenylsulfonyl)-3-(4-chlor-6-methoxypyrimidin-2-yl)harnstoff (Chlorimuron-
 ethyl),
 1-(2-Methoxyphenylsulfonyl)-3-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)harnstoff (Metsulfuron-methyl),
 1-(2-Chlorethoxy-phenylsulfonyl)-3-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)harnstoff (Triasulfuron),
 1-(2-Methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-3-(4,6-dimethyl-pyrimidin-2-yl)harnstoff (Sulfometuron-methyl),
 1-(2-Methoxycarbonylphenylsulfonyl)-3-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)-3-methylharnstoff
 (Tribenuron-methyl),
 1-(2-Methoxycarbonylbenzylsulfonyl)-3-(4,6-dimethoxy-pyrimidin-2-yl)harnstoff (Bensulfuron-methyl),
 1-(2-Methoxycarbonylphenylsulfonyl)-3-(4,6-bis-(difluormethoxy)pyrimidin-2-yl)harnstoff (Primisulfu-
 ron-methyl),
 3-(4-Ethyl-6-methoxy-1,3,5-triazin-2-yl)-1-(2,3-dihydro-1,1-dioxo-2-methylbenzo[b]thiophen-7-sulfo-
 nyl)-harnstoff (s. EP-A-79683),
 3-(4-Ethoxy-6-ethyl-1,3,5-triazin-2-yl)-1-(2,3-dihydro-1,1-dioxo-2-methylbenzo[b]thiophen-7-sulfo-
 nyl)-harnstoff (s. EP-A-79683),
 3-(4-Methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)-1-(2-methoxycarbonyl-5-jodphenylsulfonyl)-harnstoff (s.
 WO 92/13845)
 B2) Thienylsulfonylharnstoffe, z. B. 1-(2-Methoxycarbonylthiophen-3-yl)-3-(4-methoxy-6-methyl-
 1,3,5-triazin-2-yl)harnstoff (Thifensulfuron-methyl),
 B3) Pyrazolylsulfonylharnstoffe, z. B.
 1-(4-Ethoxycarbonyl-1-methylpyrazol-5-yl-sulfonyl)-3-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)harnstoff (Pyrazo-
 sulfuron-methyl),
 3-Chlor-5-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-ylcarbamoysulfamoyl)-1-methyl-pyrazol-4-carbonsäuremethyle-
 ester (s. EP 282613),
 5-(4,6-Dimethylpyrimidin-2-yl-carbamoysulfamoyl)-1-(2-pyridyl)-pyrazol-4-carbonsäuremethylester
 (NC 330, s. Brighton Crop Prot. Conference — Weeds — 1991, Vol. 1,45 ff.),
 B4) Sulfondiamid-Derivate, z. B.
 3-(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yl)-1-(N-methyl-N-methylsulfonylaminosulfonyl)harnstoff
 (Amidosulfuron) und Strukturanaloge (s. EP-A-01 31 258 und Z. Pfl. Krankh. Pfl. Schutz 1990, Sonder-
 heft XII, 489—497),
 B5) Pyridylsulfonylharnstoffe, z. B.
 1-(3-N,N-Dimethylaminocarbonylpyridin-2-yl-sulfonyl)-3-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)harnstoff (Ni-
 cosulfuron),
 1-(3-Ethylsulfonylpyridin-2-yl-sulfonyl)-3-(4, 6-dimethoxy-pyrimidin-2-yl)harnstoff (DPX—E 9636, s.

Brighton Crop Prot. Conf. — Weeds — 1989, S. 23 ff.), Pyridylsulfonylharnstoffe, wie sie in DE-A-40 00 503 und DE-A-40 30 577 beschrieben sind, vorzugsweise solche der Formel



worin

E CH oder N vorzugsweise CH,

R¹¹ Iod oder NR¹⁶R¹⁷,

R¹² H, Halogen, Cyano, C₁–C₃-Alkyl, C₁–C₃-Alkoxy, C₁–C₃-Haloalkyl, C₁–C₃-Haloalkoxy, C₁–C₃-Alkylthio, (C₁–C₃-Alkoxy)-C₁–C₃-alkyl, (C₁–C₃-Alkoxy)-carbonyl, Mono- oder Di-(C₁–C₃-alkyl)-amino, C₁–C₃-Alkyl-sulfinyl oder -sulfonyl, SO₂–NR^aR^b oder CO–NR^aR^b, insbesondere H,

R^a, R^b unabhängig voneinander H, C₁–C₃-Alkyl, C₁–C₃-Alkenyl, C₁–C₃-Alkinyl oder zusammen –(CH₂)₄–, –(CH₂)₅– oder (CH₂)₂–O–(CH₂)₂–,

R¹³ H oder CH₃,

R¹⁴ Halogen, C₁–C₂-Alkyl, C₁–C₂-Alkoxy, C₁–C₂-Haloalkyl, vorzugsweise CF₃, C₁–C₂-Haloalkoxy, vorzugsweise OCHF₂ oder OCH₂CF₃,

R¹⁵ C₁–C₂-Alkyl, C₁–C₂-Haloalkoxy, vorzugsweise OCHF₂ oder C₁–C₂-Alkoxy, und

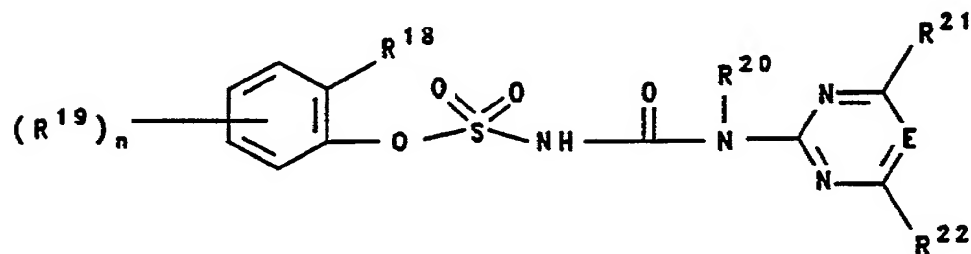
R¹⁶ C₁–C₄-Alkyl und

R¹⁷ C₁–C₄-Alkylsulfonyl oder

R¹⁶ und R¹⁷ gemeinsam eine Kette der Formel –(CH₂)₃SO₂– oder –(CH₂)₄SO₂ bedeuten,

z. B. 3-(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yl)-1-(3-N-methylsulfonyl-N-methylaminopyridin-2-yl)-sulfonylharnstoff, oder deren Salze,

B6) Alkoxyphenoxy-sulfonylharnstoffe, wie sie in EP-A-03425 69 beschrieben sind, vorzugsweise solche der Formel



worin

E CH oder N, vorzugsweise CH,

R¹⁸ Ethoxy, Propoxy oder Isopropoxy,

R¹⁹ Wasserstoff, Halogen, NO₂, CF₃, CN, C₁–C₄-Alkyl, C₁–C₄-Alkoxy, C₁–C₄-Alkylthio oder (C₁–C₃-Alkoxy)-carbonyl' vorzugsweise in 6-Position am Phenylring,

n 1, 2 oder 3, vorzugsweise 1,

R²⁰ Wasserstoff, C₁–C₄-Alkyl oder C₃–C₄-Alkenyl,

R²¹, R²² unabhängig voneinander Halogen, C₁–C₂-Alkyl, C₁–C₂-Alkoxy, C₁–C₂-Haloalkyl, C₁–C₂-Haloalkoxy oder (C₁–C₂-Alkoxy)-C₁–C₂-alkyl, vorzugsweise OCH₃ oder CH₃ bedeuten, z. B.

3-(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yl)-1-(2-ethoxyphenoxy)-sulfonylharnstoff, oder deren Salze, und andere verwandte Sulfonylharnstoffderivate und Mischungen daraus,

C) Chloracetanilid-Herbizide wie

N-Methoxymethyl-2,6-diethyl-chloracetanilid (Alachlor),

N-(3'-Methoxyprop-2'-yl)-2-methyl-6-ethyl-chloracetanilid (Metolachlor),

N-(3-Methyl-1,2,4-oxdiazol-5-yl-methyl)-chloroessigsäure-2,6-dimethylanilid,

N-(2,6-Dimethylphenyl)-N-(1-pyrazolylmethyl)-chloroessigsäureamid (Metazachlor),

D) Thiocarbamate wie

S-Ethyl-N,N-dipropylthiocarbamat (EPTC) oder

S-Ethyl-N,N-diisobutylthiocarbamat (Butylate),

E) Cyclohexandion-Derivate wie

3-(1-Allyloxyiminobutyl)-4-hydroxy-6,6-dimethyl-2-oxocyclohex-3-encarbonsäuremethylester (Alloxydim),
 2-(1-Ethoximinobutyl)-5-(2-ethylthiopropyl)-3-hydroxy-cyclohex-2-en-1-on (Sethoxydim),
 2-(1-Ethoximinobutyl)-5-(2-phenylthiopropyl)-3-hydroxy-cyclohex-2-en-1-on (Cloproxydim),
 2-(1-(3-Chlorallyloxy)iminobutyl)-5-[2-(ethylthio)propyl]-3-hydroxy-cyclohex-2-en-1-on,
 2-(1-(3-Chlorallyloxy)iminopropyl)-5-[2-(ethylthio)propyl]-3-hydroxy-cyclohex-2-en-1-on (Clethodim),
 2-(1-(Ethoxymino)-butyl)-3-hydroxy-5-(thian-3-yl)-cyclohex-2-enon (Cycloxydim),
 oder
 2-(1-Ethoxyiminopropyl)-5-(2,4,6-trimethylphenyl)-3-hydroxy-cyclohex-2-en-1-on (Tralkoxydim),
 F) 2-(4-Alkyl-5-oxo-2-imidazolin-2-yl)-benzoesäurederivate oder 2-(4-Alkyl-5-oxo-2-imidazolin-2-yl)-hete-
 roarylcarbonsäurederivate wie z. B.
 2-(4-Isopropyl-4-methyl-5-oxo-2-imidazolin-2-yl)-5-methylbenzoesäuremethylester und
 2-(4-Isopropyl-4-methyl-5-oxo-2-imidazolin-2-yl)-4-methylbenzoesäure (Imazamethabenz),
 5-Ethyl-2-(4-isopropyl-4-methyl-5-oxo-2-imidazolin-2-yl)-pyridin-3-carbonsäure (Imazethapyr),
 2-(4-Isopropyl-4-methyl-5-oxo-2-imidazolin-2-yl)-chinolin-3-carbonsäure (Imazaquin),
 2-(4-Isopropyl-4-methyl-5-oxo-2-imidazolin-2-yl)-pyridin-3-carbonsäure (Imazapyr),
 5-Methyl-2-(4-Isopropyl-4-methyl-5-oxo-2-imidazolin-2-yl)-pyridin-3-carbonsäure (Imazethamethapyr),
 G) Triazolopyrimidinsulfonamidderivate, z. B.
 N-(2,6-Difluorphenyl)-7-methyl-1,2,4-triazolo-(1,5-c)-pyrimidin-2-sulfonamid (Flumetsulam),
 N-(2,6-Dichlor-3-methylphenyl)-5,7-dimethoxy-1,2,4-triazolo-(1,5-c)-pyrimidin-2-sulfonamid,
 N-(2,6-Difluorphenyl)-7-fluor-5-methoxy-1,2,4-triazolo-(1,5-c)-pyrimidin-2-sulfonamid
 N-(2,6-Dichlor-3-methylphenyl)-7-chlor-5-methoxy-1,2,4-triazolo-(1,5-c)-pyrimidin-2-sulfonamid,
 N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl)-5,7-dimethyl-1,2,4-triazolo-(1,5-c)-pyrimidin-2-sulfonamid (siehe z. B. EP-
 A-343 752, US- 4 988 812),
 H) Benzoylcyclohexandionderivate, z. B.
 2-(2-Chlor-4-methylsulfonylbenzoyl)-cyclohexan-1,3-dion (SC-0051, s. EP-A-137963),
 2-(2-Nitrobenzoyl)-4,4-dimethyl-cyclohexan-1,3-dion (s. EP-A-274634), 2-(2-Nitro-3-methylsulfonylben-
 zoyl)-4,4-dimethyl-cyclohexan-1,3-dion (s. WO-91/13548),
 J) Pyrimidinyl-oxy-pyrimidincarbonsäure- bzw. Pyrimidinyl-oxy-benzoesäure-Derivate, z. B.
 3-(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yl)-oxy-pyridin-2-carbonsäurebenzylester (EP-A-249 707),
 3-(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yl)-oxy-pyridin-2-carbonsäuremethylester (EP-A-249 707),
 2,6-Bis[(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)-oxy]-benzoesäure (EP-A-321 846),
 2,6-Bis[(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)-oxy]-benzoesäure-(1-ethoxycarbonyloxyethyl)-ester (EP-A-472 113)
 und
 K) S—(N-Aryl-N-alkyl-carbamoylmethyl)-dithiophosphonsäureester wie S—[N-(4-Chlorphenyl)-N-isopro-
 pyl-carbamoylmethyl]-O,O-dimethyl-dithiophosphat (Anilofos).

Die obengenannten Herbizide der Gruppen A bis K sind dem Fachmann bekannt und in der Regel in "The Pesticide Manual", British Crop Protection Council, 9. Auflage 1991 oder 8. Auflage 1987 oder in "Agricultural Chemicals Book II, Herbicides", by W.T. Thompson, Thompson Publications, Fresno CA, USA 1990 oder in "Farm Chemicals Handbook '90", Meister Publishing Company, Willoughby OH, USA 1990 beschrieben. Imazethamethapyr ist aus Weed Techn. 1991, Vol. 5, 430—438 bekannt.

Die herbiziden Wirkstoffe und die erwähnten Safener können zusammen (als fertige Formulierung oder im Tank-mix-Verfahren) oder in beliebiger Reihenfolge nacheinander ausgebracht werden. Das Gewichtsverhältnis Safener:Herbizid kann innerhalb weiter Grenzen variieren und ist vorzugsweise im Bereich von 1 : 10 bis 10 : 1, insbesondere von 1 : 10 bis 5 : 1. Die jeweils optimalen Mengen an Herbizid und Safener sind vom Typ des verwendeten Herbizids oder vom verwendeten Safener sowie von der Art des zu behandelnden Pflanzenbestandes abhängig und lassen sich von Fall zu Fall durch entsprechende Vorversuche ermitteln.

Haupteinsatzgebiete für die Anwendung der Safener sind vor allem Getreidekulturen (Weizen, Roggen, Gerste, Hafer), Reis, Mais, Sorghum, aber auch Baumwolle und Sojabohne, vorzugsweise Getreide, Reis und Mais.

Ein besonderer Vorteil der erfindungsgemäßen Safener der Formel (I) ist bei deren Kombination mit Herbiziden aus der Gruppe der Sulfonylharnstoffe und/oder Imidazolinone sowie mit Herbiziden vom Typ der Phenoxyphe-
 noxy- und Heteroaryl-oxy-phenoxy-alkancarbonsäurederivate festzustellen.

Einige Herbizide dieser Strukturklassen können speziell in Getreidekulturen und/oder Mais sowie Reis nicht oder nicht genügend selektiv eingesetzt werden. Durch die Kombination mit den erfindungsgemäßen Safenern sind auch bei diesen Herbiziden in Getreide, Mais oder Reis hervorragende Selektivitäten zu erreichen.

Die Safener der Formel (I) können je nach ihren Eigenschaften zur Vorbehandlung des Saatgutes der Kulturpflanze (Beizung der Samen) verwendet werden oder vor der Saat in die Saatsfurchen eingebracht oder zusammen mit dem Herbizid vor oder nach dem Auflaufen der Pflanzen angewendet werden. Voraufaufbe-
 handlung schließt sowohl die Behandlung der Anbaufläche vor der Aussaat als auch die Behandlung der angesäten, aber noch nicht bewachsenen Anbauflächen ein. Bevorzugt ist die gemeinsame Anwendung mit dem Herbizid, insbesondere in Nachaufaufverfahren. Hierzu können Tankmischungen oder Fertigformulierungen eingesetzt werden.

Die benötigten Aufwandmengen der Safener können je nach Indikation und verwendetem Herbizid innerhalb
 weiter Grenzen schwanken und liegen in der Regel im Bereich von 0,001 bis 5 kg, vorzugsweise 0,005 bis 0,5 kg Wirkstoff je Hektar.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist deshalb auch ein Verfahren zum Schutz von Kulturpflanzen vor phytotoxischen Nebenwirkungen von Herbiziden, das dadurch gekennzeichnet ist, daß eine wirksame Menge

einer Verbindung der Formel (I) vor, nach oder gleichzeitig mit dem Herbizid auf die Pflanzen, Pflanzensamen oder die Anbaufläche appliziert wird.

Gegenstand der Erfindung sind auch pflanzenschützende Mittel, die einen Wirkstoff der Formel (I) und übliche Formulierungshilfsmittel enthalten, sowie herbizide Mittel, die einen Wirkstoff der Formel (I) und ein Herbizid sowie im Bereich des Pflanzenschutzes übliche Formulierungshilfsmittel enthalten.

Die Verbindungen der Formel (I) und deren Kombinationen mit einem oder mehreren der genannten Herbizide können auf verschiedene Art formuliert werden, je nachdem welche biologischen und/oder chemisch-physikalischen Parameter vorgegeben sind. Als Formulierungsmöglichkeiten kommen beispielsweise in Frage: Spritzpulver (WP), emulgierbare Konzentrate (EC), wasserlösliche Pulver (SP), wasserlösliche Konzentrate (SL), konzentrierte Emulsionen (EW) wie Öl-in-Wasser und Wasser-in-Öl-Emulsionen, versprühbare Lösungen oder Emulsionen, Kapselsuspensionen (CS), Dispersionen auf Öl- oder Wasserbasis (SC), Suspoemulsionen, Suspensionskonzentrate, Stäubemittel (DP), ölmischbare Lösungen (OL), Beizmittel, Granulate (GR) in Form von Mikro-, Sprüh-, Aufzugs- und Adsorptionsgranulaten, Granulate für die Boden- bzw. Streuapplikation, wasserlösliche Granulate (SG), wasserdispergierbare Granulate (WG), ULV-Formulierungen, Mikrokapseln und Wachse.

Diese einzelnen Formulierungstypen sind im Prinzip bekannt und werden beispielsweise beschrieben in: Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie" Band 7, C. Hauser Verlag München, 4. Aufl. 1986; Wade van Valkenburg, "Pesticide Formulations", Marcel Dekker N.Y., 1973; K. Martens, "Spray Drying Handbook", 3rd Ed. 1979, G. Goodwin Ltd. London.

Die notwendigen Formulierungshilfsmittel wie Inertmaterialien, Tenside, Lösungsmittel und weitere Zusatzstoffe sind ebenfalls bekannt und werden beispielsweise beschrieben in: Watkins, "Handbook of Insecticide Dust Diluents and Carriers", 2nd Ed., Darland Books, Caldwell N.J.; H.v.Olphen, "Introduction to Clay Colloid Chemistry", 2nd Ed., J. Wiley & Sons, N.V.; Marsden, "Solvents Guide", 2nd Ed., Interscience, N.V. 1963; McCutcheon's "Detergents and Emulsifiers Annual", MC Publ. Corp., Ridgewood N.J.; Sisley and Wood, "Encyclopedia of Surface Active Agents", Chem. Publ. Co. Inc., N.Y. 1964; Schönfeldt, "Grenzflächenaktive Äthylenoxidaddukte", Wiss. Verlagsgesell., Stuttgart 1976; Winnacker-Küchler "Chemische Technologie", Band 7, C. Hauser Verlag München, 4. Aufl. 1986.

Auf der Basis dieser Formulierungen lassen sich auch Kombinationen mit anderen pestizid wirksamen Stoffen, Düngemitteln und/oder Wachstumsregulatoren herstellen, z. B. in Form einer Fertigformulierung oder als Tankmix.

Spritzpulver sind in Wasser gleichmäßig dispergierbare Präparate, die neben dem Wirkstoff außer einem Verdünnungs- oder Inertstoff noch Netzmittel, z. B. polyoxethylierte Alkylphenole, polyoxethylierte Fettalkohole und Fettamine, Fettalkoholpolyglykolethersulfate, Alkansulfonate oder Alkylarylsulfonate und Dispergiermittel, z. B. ligninsulfonsaures Natrium, 2,2-dinaphthylmethan-6,6'-disulfonsaures Natrium, dibutyl-naphthalinsulfonsaures Natrium oder auch oleoilylmethyltaurinsäures Natrium enthalten.

Emulgierbare Konzentrate werden durch Auflösen des Wirkstoffes in einem organischen Lösungsmittel, z. B. Butanol, Cyclohexanon, Dimethylformamid, Xylol oder auch höhersiedenden Aromaten oder Kohlenwasserstoffen unter Zusatz von einem oder mehreren Emulgatoren hergestellt. Als Emulgatoren können beispielsweise verwendet werden: Alkylarylsulfonsäure Calcium-Salze wie Ca-Dodecylbenzolsulfonat oder nichtionische Emulgatoren wie Fettsäurepolyglykolester, Alkylarylpolyglykolether, Fettalkoholpolyglykolether, Propylenoxid-Ethylenoxid-Kondensationsprodukte (z. B. Blockpolymere), Alkylpolyether, Sorbitanfettsäureester, Polyoxethylensorbitanfettsäureester oder Polyoxethylensorbitester.

Stäubemittel erhält man durch Vermahlen des Wirkstoffes mit fein verteilten festen Stoffen, z. B. Talkum, natürlichen Tonen, wie Kaolin, Bentonit und Pyrophyllit, oder Diatomeenerde.

Granulate können entweder durch Verdüsen des Wirkstoffes auf adsorptionsfähiges, granuliertes Inertmaterial hergestellt werden oder durch Aufbringen von Wirkstoffkonzentraten mittels Klebemitteln, z. B. Polyvinylalkohol, polyacrylsaurem Natrium oder auch Mineralölen, auf die Oberfläche von Trägerstoffen wie Sand, Kaolinite oder von granuliertem Inertmaterial. Auch können geeignete Wirkstoffe in der für die Herstellung von Düngemittelgranulaten üblichen Weise — gewünschtenfalls in Mischung mit Düngemitteln — granuliert werden.

Die agrochemischen Zubereitungen enthalten in der Regel 0,1 bis 99 Gewichtsprozent, insbesondere 0,1 bis 95 Gew.-%, Wirkstoffe der Formel (I) (Antidot) oder des Antidot/Herbizid-Wirkstoffgemischs und 1 bis 99,9 Gew.-%, insbesondere 5 bis 99,8 Gew.-%, eines festen oder flüssigen Zusatzstoffes und 0 bis 25 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 25 Gew.-%, eines Tensides.

In Spritzpulvern beträgt die Wirkstoffkonzentration z. B. etwa 10 bis 90 Gew.%, der Rest zu 100 Gew.-% besteht aus üblichen Formulierungsbestandteilen. Bei emulgierbaren Konzentraten beträgt die Wirkstoffkonzentration etwa 1 bis 80 Gew.-% Wirkstoffe. Staubbörmige Formulierungen enthalten etwa 1 bis 20 Gew.-% an Wirkstoffen, versprühbare Lösungen etwa 0,2 bis 20 Gew.-% Wirkstoffe. Bei Granulaten wie wasserdispergierbaren Granulaten hängt der Wirkstoffgehalt zum Teil davon ab, ob die wirksame Verbindung flüssig oder fest vorliegt. In der Regel liegt der Gehalt bei den in Wasser dispergierbaren Granulaten zwischen 10 und 90 Gew.-%.

Daneben enthalten die genannten Wirkstoffformulierungen gegebenenfalls die jeweils üblichen Haft-, Netz-, Dispergier-, Emulgier-, Penetrations-, Lösungsmittel, Füll- oder Trägerstoffe.

Zur Anwendung werden die in handelsüblicher Form vorliegenden Formulierungen gegebenenfalls in üblicher Weise verdünnt, z. B. bei Spritzpulvern, emulgierbaren Konzentraten, Dispersionen und wasserdispergierbaren Granulaten mittels Wasser. Staubbörmige Zubereitungen, Granulate sowie versprühbare Lösungen werden vor der Anwendung üblicherweise nicht mehr mit weiteren inerten Stoffen verdünnt. Mit den äußeren Bedingungen wie Temperatur, Feuchtigkeit, der Art des verwendeten Herbizids u. a. variiert die erforderliche

Aufwandmenge der "Antidots".

Folgende Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung:

A. Formulierungsbeispiele

a) Ein Staubmittel wird erhalten, indem man 10 Gew.-Teile einer Verbindung der Formel (I) oder eines Wirkstoffgemischs aus einem Herbizid und eine Verbindung der Formel (I) und 90 Gew.-Teile Talkum als Inertstoff mischt und in einer Schlagmühle zerkleinert.

b) Ein in Wasser leicht dispergierbares, benetzbares Pulver wird erhalten, indem man 25 Gewichtsteile einer Verbindung der Formel (I) oder eines Wirkstoffgemischs aus einem Herbizid und einem Safener der Formel (I), 64 Gewichtsteile kaolinhaltigen Quarz als Inertstoff, 10 Gewichtsteile ligninsulfonsaures Kalium und 1 Gew.-Teil oleoylmethyltaurinsaures Natrium als Netz- und Dispergiermittel mischt und in einer Stiftmühle mahlt.

c) Ein in Wasser leicht dispergierbares Dispersionskonzentrat wird erhalten, indem man 20 Gewichtsteile einer Verbindung der Formel (I) oder eines Wirkstoffgemischs aus einem Herbizid und einem Safener der Formel (I), 6 Gew.-Teilen Alkylphenolpolyglykolether ([®]Triton X 207), 3 Gew.-Teilen Isotridecanolpolyglykolether (8 EO) und 71 Gew.-Teilen paraffinischem Mineralöl (Siedebereich z. B. ca. 255 bis über 277°C) mischt und in einer Reibkugelmühle auf eine Feinheit von unter 5 Mikron vermahlt.

d) Ein emulgierbares Konzentrat wird erhalten aus 15 Gew.-Teilen einer Verbindung der Formel (I) oder eines Wirkstoffgemischs aus einem Herbizid und einem Safener der Formel (I), 75 Gew.-Teilen Cyclohexanon als Lösemittel und 10 Gew.-Teilen oxethyliertem Nonylphenol als Emulgator.

e) Ein in Wasser dispergierbares Granulat wird erhalten, indem man

75 Gew.-Teile einer Verbindung der Formel (I) oder eines Wirkstoffgemischs aus einem Herbizid und einem Safener der Formel (I),

10 Gew.-Teile ligninsulfonsaures Calcium,

5 Gew.-Teile Natriumlaurylsulfat,

3 Gew.-Teile Polyvinylalkohol und

7 Gew.-Teile Kaolin

mischt, auf einer Stiftmühle mahlt und das Pulver in einem Wirbelbett durch Aufsprühen von Wasser als Granulierflüssigkeit granuliert.

f) Ein in Wasser dispergierbares Granulat wird auch erhalten, indem man

25 Gew.-Teile einer Verbindung der Formel (I) oder eines Wirkstoffgemischs aus einem Herbizid und einem Safener der Formel (I),

5 Gew.-Teile 2,2'-dinaphthylmethan-6,6'-disulfonsaures Natrium,

2 Gew.-Teile oleoylmethyltaurinsaures Natrium,

1 Gew.-Teile Polyvinylalkohol,

17 Gew.-Teile Calciumcarbonat und

50 Gew.-Teile Wasser

auf einer Kolloidmühle homogenisiert und vorzerkleinert, anschließend auf einer Perlmühle mahlt und die so erhaltene Suspension in einem Sprühturm mittels einer Einstoffdüse zerstäubt und trocknet.

B. Herstellungsbeispiele

1. 5,5-Diphenyl-2-isoxazolin-3-carbonsäureethylester

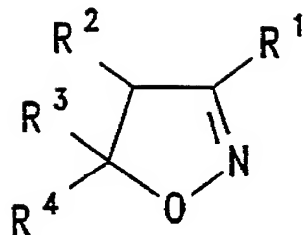
13,52 g (0,075 mol) 1,1-Diphenylethern und 5,06 g (0,05 mol) Triethylamin werden bei 0°C in 200 ml Ether gelöst, anschließend werden in ca. zwei Stunden 7,58 g (0,05 mol) 2-Chlor-2-hydroximino-essigsäureethylester, gelöst in 100 ml Ether, zugetropft. Nach einstündigem Nachrühren bei Raumtemperatur werden 100 ml H₂O zugegeben und anschließend wird das Gemisch mit Ether extrahiert. Nach Trocknen über MgSO₄ wird der Ether abdestilliert und der Rückstand über eine Kieselgelsäule (Laufmittel: n-Heptan:Essigester = 8 : 2) gereinigt. So werden 12,7 g (86% d. Th.) Produkt mit dem Schmelzpunkt 78 bis 81 °C erhalten.

Die Verbindungen der folgenden Tabelle 1 werden auf analogem Weg zu Beispiel 1 bzw. den weiter oben beschriebenen Methoden erhalten.

Abkürzungen in Tabelle 1:

i-, s-, t-, c-Alkyl = iso-, sekundär-, tertiär- bzw. cyclo-Alkyl Schmp. = Schmelzpunkt (in °C)

Tabelle 1



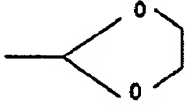
(I)

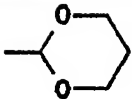
Bsp.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Schmp.
2	-COOCH ₃	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	122-124°C
3	-COO-n-C ₃ H ₇	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	64-66°C
4	-COO-n-C ₄ H ₉	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	Öl
5	-COO-n-C ₅ H ₁₁	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	Öl
6	-COO ⁻ Na ⁺	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	210-212°C (Z)
7	-COO ⁻ N(CH ₃) ₄ ⁺	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	116°C (Z)
8	-COOCH ₂ CH ₂ Cl	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	70°C
9	-COOCH ₂ CH ₂ OCH ₃	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	
10	-COO-i-C ₃ H ₇	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	
11	-COO-i-C ₄ H ₉	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	
12	-COO-s-C ₄ H ₉	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	Öl
13	-COO-C(CH ₃) ₁₃	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	
14	-COO-n-C ₆ H ₁₃	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	
15	-COO-n-C ₈ H ₁₇	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	
16	-COOCH ₂ SCH ₃	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	
17	-COOCH ₂ -CH=CH ₂	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	55-57°C
18	-COOH	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	
19	-COOC ₂ H ₅	CH ₃	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	

Bsp.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Schmp.
20	-COOC ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	
21	-COO-n-C ₄ H ₉	Cyclo-C ₃ H ₄	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	
22	-COOCH ₃	Cyclo-C ₆ H ₁₁	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	
23	-COOC ₂ H ₅	-CH ₂ -CH=CH ₂	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	
24	-COOC ₂ H ₅	-CH ₂ CH ₂ CN	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	
25	-COO-C ₂ H ₅	-COOC ₂ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	
26	-COOC ₂ H ₅	-OC ₂ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	
27	-COOC ₂ H ₅	-S-CH ₃	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	
28	-COOCH ₃	-CH ₂ COOCH ₃	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	
29	-COOCH ₂ C ₆ H ₅	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	
30	-COOC ₆ H ₅	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	
31	-COOCH ₂ CH ₂ C ₆ H ₅	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	
32	-COOC ₂ H ₅	H	2-Cl-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	
33	-COOC ₂ H ₅	H	3-Cl-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	Öl
34	-COOC ₂ H ₅	H	4-Cl-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	Öl
35	-COOC ₂ H ₅	H	2-F-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	
36	-COOC ₂ H ₅	H	3-F-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	
37	-COOC ₂ H ₅	H	4-F-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	Öl
38	-COOC ₂ H ₅	H	4-Cl-C ₆ H ₄	4-Cl-C ₆ H ₄	Öl
39	-COOC ₂ H ₅	H	4-Cl-C ₆ H ₄	2-Cl-C ₆ H ₄	
40	-COOC ₂ H ₅	H	4-Cl-C ₆ H ₄	3-Cl-C ₆ H ₄	
41	-COOC ₂ H ₅	H	4-Br-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	
42	-COOC ₂ H ₅	H	4-Br-C ₆ H ₄	4-Cl-C ₆ H ₄	
43	-COOC ₂ H ₅	H	4-CF ₃ -C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	

Bsp.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Schmp.
44	-COOC ₂ H ₅	H	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	
45	-COOC ₂ H ₅	H	4-CH ₃ C ₆ H ₄	4-Cl-C ₆ H ₄	
46	-COOC ₂ H ₅	H	2,4-Di-Cl-C ₆ H ₃	C ₆ H ₅	
47	-COOC ₂ H ₅	H	3,4-Di-Cl-C ₆ H ₃	C ₆ H ₅	
48	-COOC ₂ H ₅	H	2,5-Di-Cl-C ₆ H ₃	C ₆ H ₅	
49	-COOC ₂ H ₅	H	3,5-Di-Cl-C ₆ H ₃	C ₆ H ₅	
50	-COOC ₂ H ₅	H	2,6-Di-Cl-C ₆ H ₃	C ₆ H ₅	
51	COOC ₂ H ₅	H	4-NO ₂ -C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	
52	COOC ₂ H ₅	H	4-CN-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	
53	COOC ₂ H ₅	H	4-COOCH ₃ - C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	
54	COOC ₂ H ₅	H	4-OCH ₃ -C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	
55	COO-n-C ₃ H ₇	H	4-F-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	
56	COO-n-C ₃ H ₇	H	4-Cl-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	
57	COO-n-C ₄ H ₉	H	4-F-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	
58	COO-n-C ₄ H ₉	H	4-Cl-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	
59	COO-n-C ₅ H ₁₁	H	4-F-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	
60	COO-n-C ₅ H ₁₁	H	4-Cl-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	
61	COO-n-C ₆ H ₁₃	H	4-Cl-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	
62	COO-CH ₂ CH ₂ Cl	H	4-Cl-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	
63	COO-CH ₂ CH ₂ OCH ₃	H	4-Cl-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	
64	COOC(CH ₃)- CH ₂ (CH ₂) ₃ CH ₃	H	4-Cl-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	
65	COO-CH ₂ C ₆ H ₅	H	4-Cl-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	
66	COOH	H	4-Cl-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	

Bsp.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Schmp.
67	COO ⁻ Na ⁺	H	4-Cl-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	
68	COO ⁻ K ⁺	H	4-F-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	
69	COOC ₂ H ₅	H	C ₆ H ₅	CH ₃	Öl
70	COOCH ₃	H	C ₆ H ₅	CH ₃	
71	COOC ₂ H ₅	H	C ₆ H ₅	CH(CH ₃) ₂	
72	COOC ₂ H ₅	H	C ₆ H ₅	C(CH ₃) ₃	
73	COOC ₂ H ₅	H	4-Cl-C ₆ H ₄	C(CH ₃) ₃	
74	COO-n-C ₃ H ₇	H	C ₆ H ₅	C(CH ₃) ₃	
75	COO-n-C ₄ H ₉	H	C ₆ H ₅	C(CH ₃) ₃	
76	COO-n-C ₅ H ₁₁	H	C ₆ H ₅	C(CH ₃) ₃	
77	COO-n-C ₆ H ₁₃	H	C ₆ H ₅	C(CH ₃) ₃	
78	COO-CH ₂ CH ₂ OCH ₃	H	C ₆ H ₅	C(CH ₃) ₃	
79	COO-C ₂ H ₅	H	C ₆ H ₅	CH ₂ C(CH ₃) ₃	
80	COO-C ₂ H ₅	H	C ₆ H ₅	CH ₂ Si(CH ₃) ₃	
81	COOC ₂ H ₅	H	C ₆ H ₅	Cyclo-C ₅ H ₉	
82	COOC ₂ H ₅	H	C ₆ H ₅	Cyclo-C ₆ H ₁₁	
83	COOC ₂ H ₅	H	C ₆ H ₅	Cyclo-C ₃ H ₄	
84	COO-n-C ₃ H ₇	H	C ₆ H ₅	Cyclo-C ₆ H ₁₁	
85	COO-n-C ₄ H ₉	H	C ₆ H ₅	Cyclo-C ₆ H ₁₁	
86	COO-n-C ₅ H ₁₁	H	C ₆ H ₅	Cyclo-C ₆ H ₁₁	
87	-COOC ₂ H ₅	H	Cyclo-C ₆ H ₁₁	CH ₃	
88	-COOC ₂ H ₅	H	Cyclo-C ₆ H ₁₁	C(CH ₃) ₃	
89	-COOC ₂ H ₅	H	Cyclo-C ₆ H ₁₁	Cyclo-C ₆ H ₁₁	
90	-COOC ₂ H ₅	H	C ₆ H ₅	2-Pyridyl	

Bsp.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Schmp.
91	-COOC ₂ H ₅	H	C ₆ H ₅	3-Pyridyl	
92	-COOC ₂ H ₅	H	C ₆ H ₅	4-Pyridyl	
93	-COOC ₂ H ₅	H	C ₆ H ₅	2-Thienyl	
94	-COOC ₂ H ₅	H	C ₆ H ₅	3-Thienyl	
95	-COOC ₂ H ₅	H	C ₆ H ₅	2-Cl-3-pyridyl	
96	-COOC ₂ H ₅	H	C ₆ H ₅	6-Cl-3-pyridyl	
97	-COOC ₂ H ₅	H	4-Cl-C ₆ H ₄	3-Pyridyl	
98	-COOC ₂ H ₅	H	3-Cl-C ₆ H ₄	3-Pyridyl	
99	-COOC ₂ H ₅	H	2-Cl-C ₆ H ₄	3-Pyridyl	
100	-COOH	H	C ₆ H ₅	3-Pyridyl	
101	-COCH ₃	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	
102	-COCH ₃	H	C ₆ H ₅	Cyclo-C ₆ H ₁₁	
103	-CHO	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	
104	-CHO	H	C ₆ H ₅	Cyclo-C ₆ H ₁₁	
105	-CHO	H	C ₆ H ₅	C(CH ₃) ₃	
106	-CH(OCH ₃) ₂	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	
107	-CH(OC ₂ H ₅) ₂	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	
108		H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	

Bsp.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Schmp.
109		H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	
110	-C(OCH ₃) ₂ CH ₃	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	
111	-COCF ₃	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	
112	-COCF ₃	H	C ₆ H ₅	C(CH ₃) ₃	
113	-COCF ₃	H	C ₆ H ₅	Cyclo-C ₆ H ₁₁	
114	-COCCl ₃	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	
115	-COCHCl ₂	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	
116	-COCHCl ₂	H	C ₆ H ₅	C(CH ₃) ₃	
117	-COCHCl ₂	H	C ₆ H ₅	Cyclo-C ₆ H ₁₁	
118	-COCHF ₂	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	
119	-COCHF ₂	H	C ₆ H ₅	3-Pyridyl	

C. Biologische Beispiele

Samen von Weizen, Gerste oder Reis werden in sandiger Lehmerde in Plastiktöpfen ausgelegt, im Gewächshaus bis zum 3- bis 4- Blattstadium herangezogen und dann nacheinander mit den erfindungsgemäßen Verbindungen und den Herbiziden im Nachlaufverfahren behandelt. Die Herbizide und die Verbindungen der Formel (I) werden dabei in Form wäßriger Suspensionen bzw. Emulsionen mit einer Wasseraufwandmenge von umgerechnet 300 l/ha ausgebracht. 3–4 Wochen nach der Behandlung werden die Pflanzen visuell auf jede Art von Schädigung durch die ausgebrachten Herbizide bonitiert, wobei insbesondere das Ausmaß der anhaltenden Wachstumshemmung berücksichtigt wird. Die Bewertung erfolgt in Prozentwerten im Vergleich zu unbehandelten Kontrollen.

Einige Versuchsergebnisse sind in Tabellen 2, 3 und 4 zusammengestellt.

Tabelle 2

Safenerwirkung in Gerste

Produkt Herbizid/Safener	Dosis (kg a.i./ha)	herbizide Wirkung in % HOVU
	0,2	80
H ₁ + Nr. 1	0,2 + 1,25	60
H ₁ + Nr. 2	0,2 + 1,25	60
H ₁ + Nr. 6	0,2 + 1,25	20
H ₁ + Nr. 17	0,2 + 1,25	20
H ₁ + Nr. 4	0,2 + 1,25	20
H ₁ + Nr. 3	0,2 + 1,25	30
H ₁ + Nr. 7	0,2 + 1,25	37

H₁ = Fenoxaprop-P-ethyl

HOVU = Hordeum vulgare (Gerste)

Nr. ... = Safener von Beispiel Nr. ... aus Abschnitt B (Chemische Beispiele)

Tabelle 3

Safenerwirkung in Reis

Produkt Herbizid/Safener	Dosis (kg a.i./ha)	herbizide Wirkung in % ORSA
H ₁	0,3	75
H ₁ + Nr. 1	0,3 + 1,25	60
H ₁ + Nr. 2	0,3 + 1,25	70
H ₁ + Nr. 6	0,3 + 1,25	70
H ₁ + Nr. 17	0,3 + 1,25	70
H ₁ + Nr. 4	0,3 + 1,25	65
H ₁ + Nr. 3	0,3 + 1,25	20
H ₁ + Nr. 7	0,3 + 1,25	70

H₂ = Fenoxaprop-P-ethyl

ORSA = Oryza sativa (Reis)

Tabelle 4

Safenerwirkung in Mais

Produkt Herbizid/Safener	Dosis (kg a.i./ha)	herbizide Wirkung in % ZEMV
H ₂	0,075	70
H ₂ + Nr. 1	0,075 + 1,25	20
H ₂ + Nr. 2	0,075 + 1,25	30
H ₂ + Nr. 6	0,075 + 1,25	50
H ₂ + Nr. 17	0,075 + 1,25	70
H ₂ + Nr. 4	0,075 + 1,25	30
H ₂ + Nr. 3	0,075 + 1,25	40
H ₂ + Nr. 7	0,075 + 1,25	30

H₂ = 3-(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yl)-1-(3-N-methylsulfonyl-N-methylaminopyridin-2-yl)-sulfonylharnstoff

ZEMV = Zea Mays (Mais)

Beispiel 2

Maispflanzen werden im Gewächshaus in Plastiktöpfen bis zum 4-Blattstadium bzw. bis zum 6-Blattstadium herangezogen und mit einer Tankmischung, bestehend aus einem Herbizid und erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I), behandelt. Die Präparate werden bei einer Wasseraufwandmenge von 300 l/ha auf die wachsenden Pflanzen gesprüht. 4 Wochen nach Behandlung werden die Pflanzen auf vorhandene Phytotoxizität bonitiert und das Ausmaß der Schädigung im Vergleich zur unbehandelten Kontrolle bestimmt.

Die Versuchsergebnisse, dargestellt in Tabellen 5 und 6, zeigen, daß die erfindungsgemäßen Verbindungen Pflanzenschädigungen sehr wirksam verhindern können.

Tabelle 5

Wirkung der erfindungsgemäßen Verbindungen an Maispflanzen

Stoffe	Dosis		herbizide Wirkung bei Mais (in %)	
Herbizid/Safener	kg AS/ha		4-Blattstadium	6-Blattstadium
H ₂	0,200		77	83
	0,100		70	73
	0,050		63	60
	0,025		33	40
H ₂ + Nr. 1	0,200	0,200	5	10
	0,100	0,100	0	0
	0,050	0,050	0	0
	0,025	0,025	0	0
H ₂ + Nr. 3	0,200	0,200	40	0
	0,100	0,100	20	0
	0,050	0,050	0	0
	0,025	0,025	0	0
H ₂ + Nr. 17	0,200	0,200	20	10
	0,100	0,100	10	0
	0,050	0,050	0	0
	0,025	0,025	0	0
H ₂ + Nr. 6	0,200	0,200	27	30
	0,100	0,100	7	20
	0,050	0,050	0	10
	0,025	0,025	0	0
H ₂ + Nr. 7	0,200	0,200	20	33
	0,100	0,100	0	20
	0,050	0,050	0	0
	0,025	0,025	0	0
H ₂ + Nr. 4	0,200	0,200	20	0
	0,100	0,100	0	0
	0,050	0,050	0	0
	0,025	0,025	0	0

H₂ = 3-(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yl)-1-(3-N-methylsulfonyl-N-methylaminopyridin-2-yl)-sulfonylharnstoff

Tabelle 6

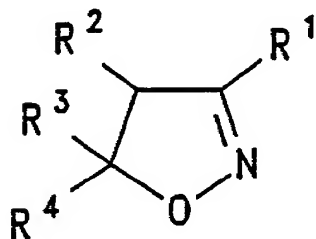
Wirkung der erfindungsgemäßen Verbindungen an Maispflanzen

Stoffe	Dosis	herbizide Wirkung bei Mais (in %)	
		4-Blattstadium	6-Blattstadium
H ₃	0,200	90	88
	0,100	80	80
	0,050	75	80
	0,025	60	65
H ₃ + Nr. 3	0,200 0,200	5	10
	0,100 0,100	0	0
	0,050 0,050	0	0
	0,025 0,025	0	0
H ₃ + Nr. 4	0,200 0,200	10	15
	0,100 0,100	0	10
	0,050 0,050	0	0
	0,025 0,025	0	0
H ₃ + Nr. 7	0,200 0,200	20	25
	0,100 0,100	0	10
	0,050 0,050	0	0
	0,025 0,025	0	0

H₃ = 3-(4-Methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)-1-(2-methoxycarbonyl-5-jod-phenylsulfonyl)-harnstoff

Patentansprüche

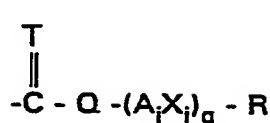
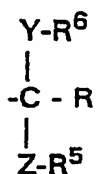
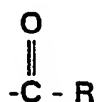
1. Verbindungen der Formel (I) und deren Salze,



(I)

worin

R¹ einen Rest der Formel



oder



worin R, R^T, R⁵, R⁶, R⁷, Y, T, Z, O, A_i, X_i und q wie weiter unten definiert sind,

R² Wasserstoff, Halogen, C₁–C₁₈-Alkyl, C₃–C₈-Cycloalkyl, C₂–C₈-Alkenyl, C₂–C₈-Alkynyl, C₁–C₁₈-Alkoxy, C₂–C₈-Alkenyloxy, C₂–C₈-Alkinyloxy, C₁–C₁₈-Alkylthio, C₂–C₈-Alkenylthio, wobei jeder der letztgenannten 9 Reste jeweils unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen, Nitro, Cyano, C₁–C₄-Alkoxy oder (C₁–C₄-Alkoxy)carbonyl substituiert ist, oder (C₁–C₈-Alkoxy)-carbonyl,

R³ und R⁴ unabhängig voneinander einen aliphatischen, araliphatischen oder heteroaraliphatischen Rest mit 1 bis 30 C-Atomen und der unsubstituiert oder mit einer oder mehreren funktionellen Gruppen substituiert ist, oder

einen aromatischen oder heteroaromatischen Rest, der unsubstituiert oder substituiert ist,

R Wasserstoff oder einen aliphatischen, aromatischen, heteroaromatischen, araliphatischen oder heteroaraliphatischen Rest mit 1 bis 30 C-Atomen, der unsubstituiert oder mit einer oder mehreren funktionellen Gruppen substituiert ist,

R^T einen Rest der Formel –CO–R, –CS–R, –NR^fR^g, –N=CR^hRⁱ oder, SiR^aR^bR^c,

wobei R die genannte Bedeutung hat und R^f, R^g, R^h und Rⁱ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁–C₄-Alkyl, C₂–C₄-Alkenyl, C₂–C₄-Alkynyl, Benzyl, Phenyl oder substituiertes Phenyl sind oder R^f und R^g gemeinsam mit dem N-Atom einen 5- oder 6-gliedrigen Heterocyclus, der noch bis zu 2 weitere Heteroatome aus der Gruppe N, O und S enthalten und durch C₁–C₄-Alkyl substituiert sein kann, bedeuten und

R^a, R^b und R^c unabhängig voneinander C₁–C₄-Alkyl, C₂–C₄-Alkenyl, C₂–C₄-Alkynyl, Phenyl oder substituiertes Phenyl sind,

Y, Z unabhängig voneinander Sauerstoff, Schwefel in seinen verschiedenen Oxidationstufen, oder –NR^e, wobei R^e analog R⁵ oder R⁶ definiert ist,

R⁵, R⁶ gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁–C₆-Alkyl, C₂–C₆-Alkenyl, C₂–C₆-Alkynyl, (C₁–C₄-Alkyl)-carbonyl,

wobei jeder der 4 letztgenannten Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Substituenten aus der Gruppe enthaltend Halogen, C₁–C₈-Haloalkoxy, Nitro, Cyano, Hydroxy, C₁–C₈-Alkoxy und C₁–C₈-Alkylthio, C₁–C₆-Alkylsulfonyl, C₂–C₈-Alkenylthio, C₂–C₈-Alkynylthio, C₂–C₈-Alkenyloxy, C₂–C₈-Alkinyloxy, C₃–C₇-Cycloalkyl, C₃–C₇-Cycloalkoxy sowie Amino, Mono- und Di-(C₁–C₄-alkyl)-amino substituiert ist, oder Formyl oder SiR^aR^bR^c,

worin R^e, R^b und R^c unabhängig voneinander C₁–C₄-Alkyl, C₂–C₄-Alkenyl, C₂–C₄-Alkynyl oder unsubstituiertes oder substituiertes Phenyl bedeuten, oder

C₃–C₈-Cycloalkyl, C₃–C₈-Cycloalkenyl, Heterocyclyl mit 3 bis 7 Ringatomen, Aryl, Heteroaryl oder Aryl-carbonyl,

wobei jeder der letztgenannten 6 Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe C₁–C₈-Alkyl, Halogen, C₁–C₈-Haloalkoxy, Nitro, Cyano, Hydroxy, C₁–C₈-Alkoxy und C₁–C₈-Alkylthio, worin eine oder mehrere nicht direkt aneinander gebundene CH₂-Gruppen durch Sauerstoff ersetzt sind, und C₁–C₈-Alkylthio, C₁–C₆-Alkylsulfonyl, C₂–C₈-Alkenylthio, C₂–C₈-Alkynylthio, C₂–C₈-Alkenyloxy, C₂–C₈-Alkinyloxy, C₃–C₇-Cycloalkyl, C₃–C₇-Cycloalkoxy sowie Amino, Mono- und Di-(C₁–C₄-alkyl)-amino substituiert ist, oder

R⁵, R⁶ gemeinsam eine C₂–C₄-Alkylen-kette oder C₂–C₄-Alkenylen-kette, welche unsubstituiert oder durch 1 oder 2 Reste aus der Gruppe Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy und Halogen substituiert ist, sowie

R⁷ Wasserstoff, C₁–C₄-Alkyl, C₂–C₄-Alkenyl, C₂–C₄-Alkynyl, C₆–C₁₂-Aryl, Heteroaryl, Benzyl,

C_1-C_4 -Alkoxy, Acyloxy, Hydroxy, $-NH-CO-NH_2$, $-NH-CS-NH_2$, Mono- und Di- $(C_1-C_4$ -alkyl)-amino, $-NH$ -Acyl, $-NHSO_2-(C_1-C_4$ -alkyl), C_6-C_{12} -Aryloxy, Heteroaryloxy, $NH-SO_2$ -Aryl oder NH -Aryl,

worin Aryl bzw. Heteroaryl in den letztgenannten 4 Resten unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen, Nitro, (C_1-C_4) -Alkyl, (C_1-C_4) -Alkoxy, (C_1-C_4) -Haloalkyl und (C_1-C_4) -Haloalkoxy substituiert ist,

T O, S, NR^8 , $N-OR^8$ oder $N-O$ -Acyl,

Q O oder S,

q eine ganze Zahl von 0 bis 4,

i eine Laufziffer, welche bei q ungleich 0 alle ganzen Zahlen von 1 bis q annimmt, wobei q die oben angegebene Bedeutung hat,

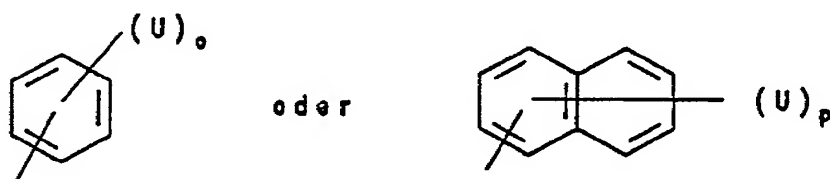
X_1 unabhängig voneinander O, S, NR^9 , $N-(A_i-X_i)_q-R$

A_i unabhängig voneinander unsubstituiertes oder substituiertes C_1-C_6 -Alkyl, C_2-C_6 -Alkenyl, C_2-C_6 -Alkynyl, C_3-C_6 -Cycloalkyl, C_3-C_6 -Cycloalkenyl, Heterocyclen, Arylen oder Heteroarylen und

R^8, R^9 unabhängig voneinander H, C_1-C_4 -Alkyl, C_2-C_4 -Alkenyl, C_2-C_4 -Alkynyl,

C_3-C_6 -Cycloalkyl, C_3-C_6 -Cycloalkenyl, Heterocyclen, Aryl oder Heteroaryl bedeuten.

2. Verbindungen oder deren Salze nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens einer der Reste R^3 und R^4 unabhängig voneinander einen Rest der Formel



worin

(U) für gleiche oder verschiedene Reste stehen, welche unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, Cyano, Nitro, Amino oder C_1-C_8 -Haloalkyl, C_1-C_8 -Haloalkoxy, C_1-C_8 -Alkyl, C_1-C_8 -Alkoxy, Mono- $(C_1-C_4$ -alkyl)-amino, Di- $(C_1-C_4$ -alkyl)-amino, C_1-C_8 -Alkylthio oder C_1-C_8 -Alkylsulfonyl, wobei jeder der letztgenannten 8 Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere gleiche oder verschiedene Substituenten aus der Gruppe enthaltend Halogen, C_1-C_8 -Haloalkoxy, Nitro, Cyano, Hydroxy, C_1-C_8 -Alkoxy und C_1-C_8 -Alkoxy, worin eine oder mehrere CH_2 -Gruppen durch Sauerstoff ersetzt sind, C_1-C_8 -Alkylthio, C_1-C_6 -Alkylsulfonyl, C_1-C_6 -Alkylsulfonyl, C_2-C_8 -Alkenylthio, C_2-C_8 -Alkylthio, C_2-C_8 -Alkenyloxy, C_2-C_8 -Alkinyloxy, C_3-C_7 -Cycloalkyl, C_3-C_7 -Cycloalkoxy, Mono- und Di- $(C_1-C_4$ -alkyl)-amino und $(C_1-C_8$ -Alkoxy)-carbonyl substituiert ist, bedeuten und

o eine ganze Zahl von 1 bis 5 ist und

p eine ganze Zahl von 1 bis 7 ist,

oder einen monocyclischen oder bicyclischen Heteroarylrest aus der Gruppe Furyl, Thienyl, Pyrrolyl, Pyrazolyl, Thiazolyl, Oxazolyl, Pyridinyl, Pyrimidinyl, Pyrazinyl, Pyridazinyl und Chinolinyl, der jeweils unsubstituiert oder durch einen oder mehrere der genannten Reste U substituiert ist, und

R H, C_1-C_{18} -Alkyl, C_3-C_{12} -Cycloalkyl, C_2-C_8 -Alkenyl oder C_2-C_8 -Alkynyl, Heterocyclen, Phenyl oder Heteroaryl,

wobei jeder der letztgenannten 7 Reste unabhängig voneinander unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe enthaltend Halogen, Cyano, Thio, Nitro, Hydroxy, C_1-C_8 -Alkyl, letzteres nur für den Fall cyclischer Reste, C_1-C_8 -Haloalkyl, C_1-C_8 -Alkoxy, C_2-C_8 -Alkenyloxy, C_2-C_8 -Alkinyloxy, C_1-C_8 -Haloalkoxy, C_1-C_8 -Alkylthio, C_2-C_8 -Alkenylthio, C_2-C_8 -Alkylthio, C_3-C_7 -Cycloalkyl, C_3-C_7 -Cycloalkoxy, Reste der Formeln $-NR^*R^{**}$ und $-CO-NR^*R^{**}$ und $-O-CO-NR^*R^{**}$,

wobei R^* und R^{**} in den letztgenannten 3 Resten unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1-C_8 -Alkyl, C_2-C_8 -Alkenyl, C_2-C_8 -Alkynyl, Benzyl, Phenyl oder substituiertes Phenyl sind oder gemeinsam mit dem N-Atom einen 3- bis 8-gliedrigen Heterocyclen, der noch bis zu 2 weitere Heteroatome aus der Gruppe N, O und S enthalten und durch C_1-C_4 -Alkyl substituiert sein kann, bedeuten,

sowie $(C_1-C_8$ -Alkoxy)-carbonyl, $(C_1-C_8$ -Alkoxy)-thiocarbonyl, $(C_2-C_8$ -Alkenyloxy)-carbonyl, $(C_1-C_8$ -Alkylthio)-carbonyl, $(C_2-C_8$ -Alkenylthio)-carbonyl, $(C_2-C_8$ -Alkylthio)-carbonyl, $(C_2-C_8$ -Alkinyloxy)-carbonyl, Formyl, $(C_1-C_8$ -Alkyl)-carbonyl, $(C_2-C_8$ -Alkyl)-carbonyl, $(C_2-C_8$ -Alkyl)-carbonyl, $(C_1-C_4$ -Alkylimino, C_1-C_4 -Alkoxyimino, $(C_1-C_8$ -Alkyl)-carbonylamino, $(C_2-C_8$ -Alkenyl)-carbonylamino, $(C_2-C_8$ -Alkynyl)-carbonylamino, $(C_1-C_8$ -Alkoxy)-carbonylamino, $(C_2-C_8$ -Alkenyloxy)-carbonylamino, $(C_2-C_8$ -Alkinyloxy)-carbonylamino, $(C_1-C_8$ -Alkyl)-amino-carbonylamino, $(C_1-C_6$ -Alkyl)-carbonyloxy, das unsubstituiert oder durch Halogen, NO_2 , C_1-C_4 -Alkoxy oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl substituiert ist, und $(C_2-C_6$ -Alkenyl)-carbonyloxy, $(C_2-C_6$ -Alkynyl)-carbonyloxy, $(C_1-C_8$ -Alkoxy)-carbonyloxy, $(C_2-C_8$ -Alkenyloxy)-carbonyloxy, $(C_2-C_8$ -Alkylthio)-carbonyloxy, C_1-C_8 -Alkylsulfonyl, Phenyl, Phenyl- C_1-C_6 -alkoxy, Phenyl- $(C_1-C_6$ -alkoxy)-carbonyl, Phenoxy, Phenoxy- C_1-C_6 -alkoxy, Phenoxy- $(C_1-C_6$ -alkoxy)-carbonyl, Phenoxy-carbonyl, Phenyl-carbonyloxy, Phenyl-carbonylamino, Phenyl- $(C_1-C_6$ -alkyl)-carbonylamino und Phenyl- $(C_1-C_6$ -alkyl)-carbonyloxy,

wobei die letztgenannten 11 Reste im Phenylring unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen, C_1-C_4 -Alkyl, C_1-C_4 -Alkoxy, C_1-C_4 -Haloalkyl, C_1-C_4 -Haloalkoxy und Nitro sub-

stituiert sind,

und Reste der Formeln $-\text{SiR}'_3$, $-\text{O}-\text{SiR}'_3$, $(\text{R}')_3\text{Si}-\text{C}_1-\text{C}_6$ -alkoxy, $-\text{CO}-\text{O}-\text{NR}'_2$, $-\text{O}-\text{N}=\text{CR}'_2$, $-\text{N}=\text{CR}'_2$, $-\text{O}-\text{NR}'_2(-\text{CH}(\text{OR}')_2)$ und $-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-\text{CH}(\text{OR}')_2$,

worin die R' in den genannten Formeln unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1-C_4 -Alkyl oder Phenyl, das unsubstituiert oder ein- oder mehrfach durch Reste aus der Gruppe Halogen, C_1-C_4 -Alkyl, C_1-C_4 -Alkoxy, C_1-C_4 -Haloalkyl, C_1-C_4 -Haloalkoxy und Nitro substituiert ist, oder paarweise eine C_2-C_6 -Alkylkette und $m = 0$ bis 6 bedeuten,

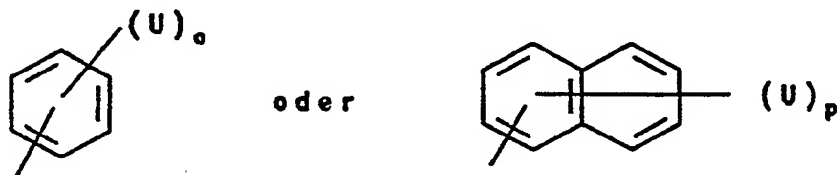
und einen substituierten Alkoxyrest der Formel $\text{R}''\text{O}-\text{CHR}'''-\text{CH}(\text{OR}')-\text{C}_1-\text{C}_6$ -alkoxy,

worin die R'' unabhängig voneinander C_1-C_4 -Alkyl oder zusammen eine C_1-C_6 -Alkylengruppe und R''' Wasserstoff oder C_1-C_4 -Alkyl bedeuten,

substituiert ist, bedeuten.

3. Verbindungen oder deren Salze nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß

R^2 Wasserstoff, C_1-C_4 -Alkyl, C_1-C_4 -Alkoxy oder C_5-C_6 -Cycloalkyl und mindestens einer der Reste R^3 , R^4 einen Rest der Formel



worin

(U) für gleiche oder verschiedene Reste stehen, welche unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, wie Fluor, Chlor, Brom und Iod, Cyano, Nitro, Amino, C_1-C_4 -Haloalkyl, C_1-C_4 -Haloalkoxy, C_1-C_4 -Alkyl, C_1-C_4 -Alkoxy, Mono- $(\text{C}_1-\text{C}_4$ -alkyl)-amino, Di- $(\text{C}_1-\text{C}_4$ -alkyl)-amino, C_1-C_4 -Alkylthio oder C_1-C_4 -Alkylsulfonyl bedeuten und

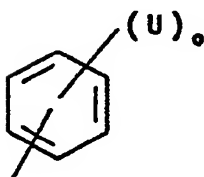
o eine ganze Zahl von 1 bis 3 ist und

p eine ganze Zahl von 1 bis 3 ist, oder einer der Reste

R^3 , R^4 unabhängig voneinander einen monocyclischen oder bicyclischen Heteroarylrest aus der Gruppe Furyl, Thienyl, Pyrrolyl, Pyrazolyl, Thiazolyl, Oxazolyl, Pyridinyl, Pyrimidinyl, Pyrazinyl, Pyridazinyl und Chinolinyl, der unsubstituiert oder durch ein bis drei der vorstehend genannten Reste U substituiert ist, bedeuten.

4. Verbindungen oder deren Salze nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß

R^3 , R^4 unabhängig voneinander gleiche oder verschiedene Reste der Formel



bedeuten und

R Wasserstoff, C_1-C_8 -Alkyl, C_4-C_7 -Cycloalkyl, C_2-C_8 -Alkenyl oder C_2-C_8 -Alkinyl, Heterocyclyl, Phenyl oder Heteroaryl ist,

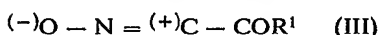
wobei jeder der letztgenannten 7 Reste unabhängig voneinander unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe enthaltend Halogen, Cyano, Thio, Nitro, Hydroxy, C_1-C_4 -Alkyl, letzteres nur für den Fall cyclischer Reste, C_1-C_4 -Haloalkyl, C_1-C_4 -Alkoxy, C_2-C_4 -Alkenyloxy, C_2-C_4 -Alkinyloxy, C_1-C_4 -Haloalkoxy, C_1-C_4 -Alkylthio, C_2-C_4 -Alkenylthio, C_2-C_4 -Alkinylthio, C_5-C_6 -Cycloalkyl, C_5-C_6 -Cycloalkoxy, Amino, Mono- und Di- $(\text{C}_1-\text{C}_4$ -alkyl)-amino, $(\text{C}_1-\text{C}_6$ -Alkoxy)-carbonyl, Reste der Formeln $-\text{SiR}'_3-\text{O}-\text{NR}'_2$, $-\text{O}-\text{N}=\text{CR}'_2$, $-\text{N}=\text{CR}'_2$, worin die R' in den genannten Formeln unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1-C_2 -Alkyl oder Phenyl oder paarweise eine C_2-C_5 -Alkylkette bedeuten, substituiert ist, bedeutet und

R^T einen Rest der Formel $-\text{CO}-\text{R}$, NR^fR^g oder $-\text{N}=\text{CR}^h\text{R}^i$ bedeutet.

5. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I) oder deren Salzen, wie sie in Anspruch 1 definiert sind, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Verbindung der Formel (II),



worin R^2 , R^3 und R^4 wie in der Verbindung der Formel (I) definiert sind, mit einem Nitriloxid der Formel (III)



worin R¹ wie in Formel (I) definiert ist, umsetzt.

6. Pflanzenschutzmittel, dadurch gekennzeichnet, daß es als kulturpflanzenschützende Komponente eine Verbindung der Formel (I) oder deren Salz nach einem der Ansprüche 1 bis 4 und im Pflanzenschutz übliche Formulierungshilfsmittel enthält.

7. Pflanzenschutzmittel, dadurch gekennzeichnet, daß es mindestens ein Pestizid sowie als Safener mindestens eine Verbindung der Formel (I) oder deren Salze nach einem der Ansprüche 1 bis 4 enthält.

8. Pflanzenschutzmittel nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß es im Pflanzenschutz übliche Formulierungshilfsmittel enthält.

9. Verfahren zum Schutz von Kulturpflanzen vor phytotoxischen Nebenwirkungen von Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffen (Pestiziden), dadurch gekennzeichnet, daß eine wirksame Menge von mindestens eine der Verbindungen der Formel (I) und deren Salzen nach einem der Ansprüche 1 bis 4 vor, nach oder gleichzeitig mit dem jeweiligen Pestizid auf die Pflanzen, Pflanzensamen oder die Anbaufläche appliziert wird.

10. Verwendung von Verbindungen der Formel (I) oder deren Salzen als Safener zum Schützen von Kulturpflanzen vor phytotoxischen Nebenwirkungen von Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffen (Pestiziden).

- Leerseite -